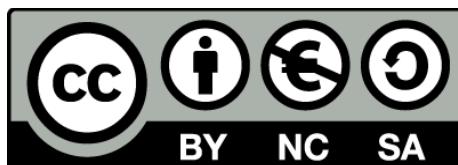


Estudio de la preparación, viabilidad industrial y aplicación de los materiales porosos de sílica

Esther Santamaría Hernández



Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència **Reconeixement- NoComercial – Compartirlqual 3.0. Espanya de Creative Commons.**

Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia **Reconocimiento - NoComercial – Compartirlqual 3.0. España de Creative Commons.**

This doctoral thesis is licensed under the **Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0. Spain License.**

Programa de doctorado: “Ciencia y Tecnología de Materiales”

Estudio de la preparación, viabilidad
industrial y aplicación de los materiales
porosos de sílica.

Esther Santamaría Hernández

Dra. Alicia Maestro Garriga

Departamento de Ingeniería Química

Dra. Carme González Azón

Departamento de Ingeniería Química

Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Química.

Universidad de Barcelona.

AGRADECIMIENTOS

Después de cuatro años, este trabajo ha llegado a su fin. Sin embargo éste no habría sido posible sin toda la gente que ha estado a mi lado y me ha ayudado sin reservas.

Primero de todo me gustaría dar las gracias a la Dra. Carme González y la Dra. Alicia Maestro por ser mis directoras de tesis y guiarme en este largo proyecto, dedicando su tiempo. Me gustaría agradecer a la Dra. Montse Porras por el tiempo que me dedicó, resolviendo las dudas que surgían en la fase inicial de la tesis. Al Dr. José María Gutiérrez, mi más profunda gratitud por sus consejos y tiempo dedicado.

Gracias a Blaia Martínez y a Esther Griñó por su ayuda en los trámites finales de esta tesis.

Me gustaría agradecer a las personas del CSIC, Jonathan Miras y María Martínez por ayudarme con los análisis de SAXS i BET, por ser también un refugio donde encontrar consejo y apoyo en los momentos más difíciles de la tesis. Agradecer al Dr. Jordi Esquena por el tiempo que me dedicó y sus consejo para interpretar los resultados de SAXS.

Agradecer a la gente del laboratorio, en especial a Anna May, Bryshila Lupo, Xavi Fragua, Mabel Capdevila, Marta Civit, Ricard Reynaldos. Con ellos las horas que he pasado allí han sido amenas y divertidas, convirtiendo estos cuatro años en unos de los mejores de mi vida. Agradecer a Marta Cortés, Raquel Beato, Helena Batlle y Mireia Navarro por su trabajo haciendo los TFG, y por su inmensa simpatía.

Dar las gracias a mis amigos “del barrio”, ya no sólo por su apoyo estos cuatro años, sino por su apoyo incondicional durante los últimos 25 años. Jorge, Fran, Bascu, Carlos, Javi, gracias por todo.

A Joan, por ser mi mejor amigo, por ayudarme con estos pequeños problemillas informáticos que se me han presentado. Nunca podré agradecerte todo lo que haces día a día por mí.

A mi hermano Xavi, a Mercè y ahora a la pequeña Júlia. Muchas gracias por escucharme, por darme vuestro consejo y por todos los momentos.

A mi madre, porque desde el primer momento me apoyó sin reservas, y su alegría por este proyecto ha sido muy reconfortante. Ella siempre ha tenido más claro que nadie el éxito de la tesis.

A Toni, mi marido, por ser el más atento, por levantarme en aquellos días que todo va mal. Porque él ha sufrido los peores días pero ha sido quién me ha hecho seguir. Esta tesis tiene sentido por él. Gracias, gracias por todo.

Y, finalmente, dedicar esta tesis a mi padre, que no pudo ver empezar el proyecto pero quiero pensar que estaría orgulloso de ver el resultado. Siempre pienso en ti, y sin ti, esto no habría sido nunca posible. Gracias por enseñarme todo lo que sé, y por hacerme quién soy yo ahora.

1. INTRODUCCIÓN.....	9
1.1. Sólidos porosos.....	11
1.1.1. Antecedentes	12
1.1.2. Zeolitas	14
1.2. Los materiales mesoporosos ordenados.....	16
1.2.1. Antecedentes.....	16
1.2.2. Proceso sol-gel.	18
1.2.3. Síntesis propuesta por la Mobil.	20
1.2.4. Interacciones implicadas en la formación de la mesoestructura.....	25
1.2.5. La familia SBA.....	31
1.3. Materiales híbridos orgánico-inorgánicos mesoporosos ordenados.....	34
1.3.1. Modificación post-síntesis de materiales silícicos, “grafting”	35
1.3.2. Co-condensación.	37
1.4. Los materiales meso-macroporosos.	39
1.5. Aplicaciones de los materiales mesoporosos.	42
1.5.1. Aplicaciones medioambientales de los materiales mesoporosos ordenados.....	42
1.5.2. Aplicaciones de los materiales mesoporosos como sistemas de liberación controlada de fármacos.....	44
1.6. Tensioactivos.	48
1.6.1. Generalidades.....	48
1.6.2. Copolímeros.	51
1.6.2. Influencia de la geometría del tensioactivo. Micelas y cristales líquidos.....	53
1.6.3. Balance HLB	62
1.7. Emulsiones.....	63
1.7.1. Estabilidad de las emulsiones.....	65
1.8. Diseño experimental	67
1.8.1. Diseño central compuesto (CCD).	68
2. OBJETIVOS.....	71
3. MATERIALES Y MÉTODOS.....	75
3.1. Materiales.	77
3.1.1. Reactivos.....	77
3.2. Equipos.....	78
3.3. Métodos de preparación de los materiales.....	79
3.3.1. Materiales mesoporosos.....	79

3.3.2. Materiales meso-macroporosos.	84
3.3.4. Funcionalización de los materiales.	86
3.4. Método de obtención de las isothermas de adsorción de ibuprofeno de aguas residuales sintéticas en el material.	86
3.5. Método de obtención de las isothermas de adsorción de ibuprofeno en el material.	88
3.6. Método de determinación de la liberación de ibuprofeno.	88
3.6.1. Preparación de la solución de fluido corporal simulado.	89
3.7. Técnicas de caracterización.	90
3.7.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM).	90
3.7.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).	90
3.7.3. Difracción de rayos X a ángulo bajo (SAXS).	91
3.7.4. Isothermas de adsorción-desorción de N ₂	94
3.7.5. Porosímetro de mercurio.	99
3.7.6. Espectrofotómetro UV-VIS.	100
3.7.7. HPLC.	100
3.7.8. Análisis termogravimétrico.	101
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	105
4.1. Síntesis y caracterización de materiales mesoestructurados mediante la ruta CSA. Influencia de las variables de composición y de preparación.	107
4.1.1. Influencia de las variables de composición.	110
4.1.2. Influencia de las variables de preparación.	125
4.1.2. Síntesis y caracterización de materiales mesoestructurados mediante la ruta LCT.	135
4.1.3. Comparación de las rutas CSA y LCT para la obtención de materiales mesoporosos.	144
4.2. Estudio de la viabilidad industrial de los procesos de obtención de materiales mesoporosos.	145
4.2.1. Recuperación y reutilización de materias primas.	149
4.2.2. Uso de resinas de intercambio iónico para la obtención de materiales mesoestructurados.	154
4.3. Preparación de materiales meso-macroporosos.	169
4.3.1. Obtención de materiales meso-macroporosos mediante el mecanismo de la co-plantilla y el mecanismo de la plantilla cooperativa (ruta CSA).	169

4.3.2. Obtención de materiales meso-macroporosos a partir del mecanismo LCT y la co-plantilla de emulsión.....	184
4.3.3. Comparación entre las rutas CSA y LCT para la obtención de materiales meso-macroporosos.....	202
4.4. Aplicaciones de los materiales mesoporosos y meso-macroporosos.....	203
4.4.1. Materiales mesoporosos y meso-macroporosos como sistemas de eliminación de contaminantes emergentes de aguas residuales.	203
4.4.2. Materiales mesoporosos como sistemas de liberación de fármacos.....	208
5. CONCLUSIONES.....	231
6. REFERENCIAS.....	237
7. GLOSARIO.....	253
8. ANEXO I: Materiales mesoporosos	257
9. ANEXO II: Resina Intercambio Iónico	275
10. ANEXO III: Materiales meso-macroporosos.....	285
11. ANEXO IV: Artículos	303

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales mesoporosos estructurados inorgánicos, orgánicos o híbridos inorgánicos-orgánicos presentan un gran abanico de ventajas que facilitan la integración y conexión de los mundos inorgánicos, orgánicos y biológicos. La habilidad de juntar y organizar compuestos orgánicos, inorgánicos e incluso biológicos en un único material representa un reto excitante para el desarrollo innovador de materiales multifuncionales que presentan un amplio rango de propiedades.

Las condiciones de los procesos sol-gel proporcionan sistemas de reacción donde cambios pequeños en los parámetros experimentales (pH, concentraciones, temperaturas, naturaleza de los disolventes) pueden llevar a modificaciones sustanciales de los agregados supramoleculares que se obtienen.

Sin lugar a dudas, estas estrategias darán a luz una constelación de materiales avanzados e innovadores con prometedoras aplicaciones en diferentes campos como catalizadores, sensores, membranas, aplicaciones biológicas (inmovilización de enzimas, liberación de fármacos, etc.)^[1].

A lo largo de esta introducción se explicarán los mecanismos de formación de los materiales mesoporosos (apartado 1.2). Las amplias aplicaciones potenciales de los materiales se describen en el apartado 1.5 de manera que se proporcione una visión general de los usos futuros que los materiales mesoestructurados de sílica pueden ofrecer en diferentes campos de la ciencia. La síntesis de estos materiales se realiza a partir de tensioactivos de ahí la importancia que tienen las propiedades de los mismos en la formación de los mesoporos ordenados, pues su uso es esencial para poder diseñar la estructura porosa deseada (apartado 1.6). También se detallan las características de las emulsiones (apartado 1.7) que permiten introducir macroporos en los materiales y mediante un diseño experimental (apartado 1.8) se verá como estudiar los efectos de las variables de composición y de preparación sobre los diferentes sistemas.

1.1. Sólidos porosos

La porosidad de un material se podría definir como la medida de sus espacios vacíos, esto es, de los poros que lo constituyen. La palabra “poro” proviene del término latino *porus*, y éste a la vez del griego πορος (poros), el cual significa paso-pasadizo-

pasaje. Esta definición claramente permite imaginar el papel de un poro como un pasadizo o camino entre la superficie externa e interna de un sólido, permitiendo el paso de moléculas, dentro, a través o fuera del propio sistema poroso. Estos sólidos porosos se clasifican según la IUPAC ^[2] en función del tamaño del poro, de la siguiente manera:

- Materiales microporosos: Aquéllos que presentan un diámetro de poro inferior a 2 nm.
- Materiales mesoporosos: Aquéllos que presentan un diámetro de poro comprendido entre 2 nm y 50 nm.
- Materiales macroporosos: Aquéllos que presentan un diámetro de poro superior a los 50 nm.

1.1.1. Antecedentes

Aunque a día de hoy los materiales porosos están perfectamente integrados en nuestra sociedad en multitud de aplicaciones, nos debemos remontar muchos años atrás para conocer el papel tan importante que han desempeñado a lo largo de la historia.

De hecho, uno de los materiales porosos más ampliamente estudiados y cuyo uso se remonta a tiempos egipcios es el “carbón vegetal”. Éste, obtenido a partir de varias fuentes naturales como la madera, cáscara de coco, etc., representa uno de los carbonos porosos más usados a lo largo de la historia de la humanidad. El carbón vegetal poroso fue utilizado como remedio casero medicinal por los egipcios. Es en esa época, en el año 1550 A.C., cuando se describe por primera vez el uso de este material poroso tanto como adsorbente de vapores olorosos de heridas putrefactas, como en la purificación de aguas. En aquellos días, se atribuía al carbón la capacidad de poseer poderes místicos. A pesar de todo ello, no es hasta la última década del siglo XVIII cuando se tiene constancia científica del poder del carbón vegetal como adsorbente, estudiándose la posibilidad de prepararlo en estado puro, fundamentalmente con vistas a ser usado como antídoto frente al envenenamiento ^[3].

En esa época, un claro ejemplo de la eficacia del carbón como adsorbente de líquidos fue la realizada por el farmacéutico Pierre-Fleurus Touery. Él sobrevivió al ingerir 10 veces la dosis letal de un veneno (estricnina) con una cantidad igual de carbón. Numerosos científicos siguieron los pasos de Pierre al arriesgar su vida en nombre de la ciencia, demostrando la efectividad en la adsorción de determinados venenos por

este material poroso ^[4].

Aunque la naturaleza adsorptiva de los materiales porosos es ampliamente estudiada a lo largo del siglo XVIII, no es hasta el siglo XIX cuando el término “adsorción” empieza a tener un papel relevante. Desde entonces hasta la actualidad, los sólidos porosos se han convertido en materiales de gran interés e importancia. Sus elevadas áreas superficiales, así como su habilidad para interactuar con átomos, iones y moléculas han dado lugar a una amplia aplicabilidad de estos materiales en diferentes campos como: adsorción, catálisis, separación (cromatografía), intercambio iónico, microelectrónica, liberación controlada de fármacos, tecnología medioambiental, etc ^[5].

En el campo de los materiales porosos, los científicos aspiran como objetivo principal al control del tamaño, forma, uniformidad y periodicidad de los espacios porosos, así como a los átomos o moléculas que los constituyen. El control y el ajuste preciso de estas propiedades permiten que puedan conseguirse diferentes materiales para el desempeño de una función deseada en una aplicación particular. Un ejemplo ilustrativo de ello es la necesidad de sintetizar zeolitas con determinadas características para ser usadas como catalizadores selectivos en varias reacciones. Su selectividad se basa en la distribución estrecha de tamaño de poro, la cual permite que sólo moléculas específicas, dependiendo de su tamaño y forma, entren en los poros (selectividad al reactivo) o abandonen los poros (selectividad al producto). En procesos petroquímicos, estos materiales microporosos son utilizados como catalizadores para procesos de craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC-fluid catalytic cracking), un proceso que transforma los alcanos de cadena larga presentes en el crudo en otros más cortos (gasolina). También son utilizados para aumentar el índice de octano de la gasolina al producir especies ramificadas. Para esta aplicación industrial específica está bastante claro que una amplia distribución de tamaño de poros y formas, limitaría la capacidad del sólido en separar moléculas de varias dimensiones.

Siendo así, es evidente que no sólo la forma o tamaño del poro en sí desempeñan un papel importante, sino que también son los átomos o moléculas de la estructura que comprenden este espacio los que son determinantes en algunos procesos. Este primer apartado recoge una breve evolución de los materiales porosos así como algunos de sus últimos progresos, informando así, sobre la propia evolución que sufrieron los

materiales porosos hasta llegar al descubrimiento de los materiales mesoporosos estructurados, explicando las propiedades que caracterizan a cada material antecesor y el porqué han sido reemplazados por sus sucesores, hasta dar un razonamiento lógico que responda a la elección de los últimos materiales como tema de esta investigación.

1.1.2. Zeolitas

El término zeolita fue adoptado en 1756 por el mineralógico suizo Axel Fredrik Cronstedt, quien tras calentar rápidamente el mineral estibita en una llama, observó que las piedras empezaban a echar humo y salpicaban como el agua evaporada; las piedras parecían hervir. Así, usando las palabras griegas “zeo” (hervir) y lithos (piedra) denominó al material zeolita, “piedra que hierve”.

Hoy, el término zeolita es usado para denotar aluminosilicatos cristalinos microporosos (poros de menos de 2 nm de diámetro) de origen natural o sintético. Estructuralmente, las zeolitas son complejas y pueden considerarse polímeros inorgánicos cristalinos basados en una red tridimensional de tetraedros (T) de SiO_4 y AlO_4 enlazados entre sí a través de los oxígenos de los vértices. Estas redes dan lugar a una serie de canales y cavidades de dimensiones moleculares. Además, como consecuencia de la sustitución isomórfica de una proporción de iones Si^{4+} por iones Al^{3+} , se introduce una cierta carga negativa en la estructura que es compensada por protones (ácidos de Brönsted) u otro tipo de cationes (ácidos de Lewis) que se sitúan en el interior de los poros ^[6].

Las distintas maneras en las que los tetraedros $\text{Si}(\text{Al})\text{O}_4$ se enlazan en el espacio dan lugar a una amplia serie de sistemas de canales y cajas en una, dos y tres dimensiones que van a definir las características estructurales de los materiales zeolíticos. La configuración concreta que adopta la red es específica de cada material, aunque pueden reconocerse muchos elementos comunes que permiten agrupar las estructuras en unas pocas familias.

La unidad básica es un tetraedro TO_4 ($\text{T} = \text{Si}^{4+}, \text{Al}^{3+}$). La unión de un número determinado de tetraedros genera las denominadas unidades secundarias (SBU), tales como anillos simples, anillos dobles o incluso estructuras poliédricas. Por otro lado, la unión de varios anillos puede dar lugar a estructuras terciarias importantes como la caja de tipo sodalita. Las distintas maneras de enlazar este tipo de estructuras en una red originan las distintas topologías. Además de ello, debido a las distintas maneras en

que las estructuras secundarias y terciarias se enlazan, pueden construirse diferentes estructuras zeolíticas (figura 1.1).

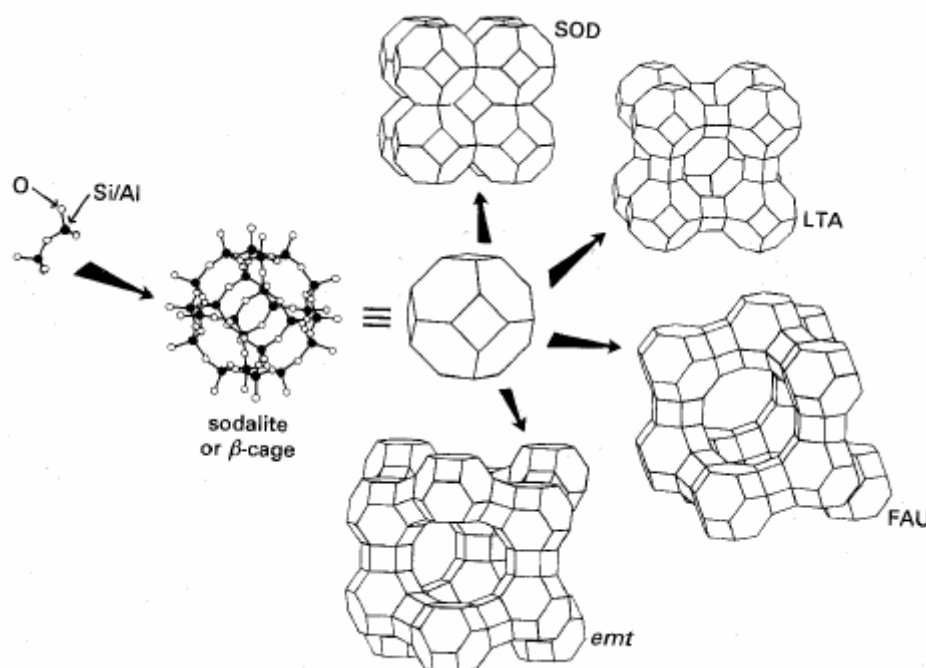


Figura 1. 1 Diferentes tipos de estructuras zeolíticas.

Además de estos elementos estructurales deben tenerse en cuenta otros como, por ejemplo, el número de tetraedros que componen el anillo de mayor tamaño que da acceso al interior de las cavidades. A cada anillo le corresponde un determinado diámetro libre cuya magnitud determina el tamaño de las moléculas que pueden acceder al interior de la estructura. Son posibles anillos de 8, 10 y 12 T, dando lugar a zeolitas de tamaño de poro pequeño ($<5 \text{ \AA}$), mediano ($5,5 \text{ \AA}$) y grande ($>7,5 \text{ \AA}$), respectivamente. Si los poros son elípticos es necesario definir dos diámetros, uno máximo y otro mínimo, para establecer las dimensiones del canal.

Indiscutiblemente, el principal inconveniente de los materiales zeolíticos es su limitado tamaño de poro. Su estructura microporosa causa frecuentemente limitaciones en la difusión de moléculas a lo largo de la estructura cristalina, debido a la dificultad en el transporte de los reactantes a los sitios activos en los canales, o a la salida de los productos generados. Respecto a ello, los anillos más grandes encontrados en las estructuras tanto de las zeolitas naturales como sintéticas, constaba

de anillos de 12 miembros, 4, 5, 6, 7, 8 lo que implicaba la existencia de problemas de difusión para moléculas más grandes de 8,5 Å. Por consiguiente, durante la década del los 80 y varias décadas después, uno de los principales objetivos en la síntesis de zeolitas ha sido el desarrollo de estructuras abiertas que contengan poros grandes, manteniendo al mismo tiempo una estructura cristalina similar a la de las zeolitas. Al mejorar así las propiedades difusionales de las zeolitas, los científicos han visto una oportunidad única en nuevas aplicaciones para el campo de la catálisis, de la adsorción y del intercambio iónico. Así, es a comienzos de la década de los 90 cuando tiene lugar un gran avance dentro de la familia de los materiales porosos al descubrirse los primeros materiales mesoporosos ordenados.

1.2. Los materiales mesoporosos ordenados.

1.2.1. Antecedentes.

De hecho, los materiales mesoporosos fueron desarrollados hace tres décadas, pero se trataba de arcillas con poros rectangulares y los reactivos no podían pasar fácilmente a través de ellos. Además, los poros tenían una amplia distribución de tamaños y estaban desordenados en el espacio. El significado de “plantilla” aún no se había alcanzado. A principios de la década de los 90, los científicos de la compañía Mobil Corporation y científicos japoneses comunicaron de manera independiente la síntesis de silicatos mesoestructurados ^[7-9].

Aunque en realidad, antes de que la Mobil Research and Development Corporation anunciara el descubrimiento de los materiales mesoporosos ordenados, Kato et al. ^[9] había llevado a cabo la síntesis por primera vez de un material mesoporoso ordenado. Así, sintetizaron complejos de alquiltrimetilamonio-kanemita mediante un tratamiento hidrotérmico, en el que los iones sodio del espacio interlaminar de la kanemita se intercambiaban con iones de alquiltrimetilamonio. Las medidas de ²⁹Si MAS RMN y difracción de rayos-X confirmaron que las láminas de SiO₂ en los complejos se condensaban unas con otras para formar estructuras de SiO₂ tridimensionales. Incrementando la magnitud de la cadena alquílica en los iones alquiltrimetilamonio se lograban obtener materiales con áreas superficiales sobre 900 m²/g y mesoporos entre 2- 4 nm. A pesar de que éstos constituyeron el primer tipo de materiales mesoporosos, no fue hasta 1992 cuando tuvo lugar un gran avance en la preparación de estos

materiales porosos por la Mobil Research and Development Corporation. Ellos describieron la síntesis de los que se consideran los primeros materiales mesoporosos ordenados, los denominados como M41S.

No obstante, las paredes silíceas de estos materiales no presentan ninguna ordenación y se encuentran repletas de defectos estructurales procedentes de la hidrólisis de la fuente de sílice y su posterior condensación. Esta condensación no es completa por lo que quedan átomos de silicio unidos a grupos OH, denominados grupos silanol, en las paredes. Por tanto, los materiales mesoestructurados se diferencian de las zeolitas fundamentalmente en el hecho de que las paredes de sus poros no son cristalinas, sino que están constituidas por sílices que no tienen orden a nivel atómico, de modo que el orden en estos materiales se encuentra relacionado con la disposición de los poros (ordenamiento mesoscópico).

Dicha síntesis utilizaba tensioactivos catiónicos de amonio cuaternario, como el bromuro de cetiltrimetilamonio $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3-Br$, (CTAB) como plantilla para preparar materiales mesoporosos de sílica con un elevado grado de ordenación mediante un tratamiento hidrotérmico en condiciones básicas. Este material tenía poros uniformes y lo que es más importante postuló por primera vez el concepto de plantilla para la síntesis de materiales mesoporosos de sílica.

El auge de los materiales mesoestructurados proporciona no sólo una serie de materiales que poseen unas distribuciones de tamaño de poro uniformes y amplias (1,5-10 nm), sino canales de tamaño nanoscópico altamente ordenados, grandes áreas superficiales ($\sim 1500 \text{ m}^2/\text{g}$) y atractivas estructuras de cristal líquido con la idea de diseñar los ordenamientos periódicos de los poros. Se ha invertido un gran esfuerzo de investigación en obtener síntesis y aplicaciones a estos materiales. Una prueba de esto es la variedad de mesoestructuras que se han obtenido (estructura hexagonal 2D $p6mm$, la hexagonal 3D $P6_3/mmc$, las cúbicas 3D, $Pm3m$, $Pm3n$, $Fd3m$, $Fm3m$, $Im3m$, cúbicas bicontinuas como la $Ia3d$, etc).

La síntesis de esta nueva familia de silicatos mesoporosos implica un proceso sol- gel bajo condiciones hidrotérmicas. Normalmente, a la hora de lograr una estructura mesoporosa ordenada, se debe partir de una solución homogénea de un tensioactivo disuelto en el medio (agua). Del procedimiento descrito por los investigadores de la Mobil, lo más novedoso de su trabajo es el uso de moléculas de tensioactivo con cadenas hidrocarbonadas largas como agentes directores de la estructura en lugar de usar las tradicionales especies catiónicas orgánicas simples, ampliamente usadas

como plantillas en la formación de estructuras zeolíticas microporosas. Por ello, conocer el comportamiento del tensioactivo en disolución acuosa que se explicará en el apartado 1.6 del presente trabajo, es imprescindible para entender la relación entre el tensioactivo y la formación de la mesoestructura.

1.2.2. Proceso sol-gel.

El denominado proceso sol-gel bajo el cual se lleva a cabo la síntesis de las mesoestructuras inorgánicas ordenadas se basa en la hidrólisis y policondensación de precursores de tipo alcóxido metálico, $M(OR)_n$ (siendo R un grupo alquilo, comúnmente metilo o etilo). En el caso de las sílices mesoestructuradas ordenadas, los precursores más ampliamente empleados son $Si(OCH_3)_4$ (tetrametoxisilano, TMOS) y $Si(OCH_2CH_3)_3$ (tetraetoxisilano, TEOS). Debido a su inmiscibilidad en agua, es frecuente la adición de un co-disolvente (alcohol) como agente homogeneizador. Sin embargo, el propio alcohol es generado como un subproducto durante la reacción de hidrólisis de los alcóxidos, por lo que es suficiente homogeneizar el sistema inicial de fases separadas para que no sea necesaria la adición del alcohol. Cuando se requiere que el proceso de hidrólisis ocurra de forma rápida y completa, se utiliza un ácido o una base que actúa como catalizador del proceso. En ambos casos la reacción ocurre por ataque nucleófilo de un átomo de oxígeno de una molécula de agua al átomo de silicio, como se ilustra en las figuras 1.2 y 1.3, respectivamente ^[10].

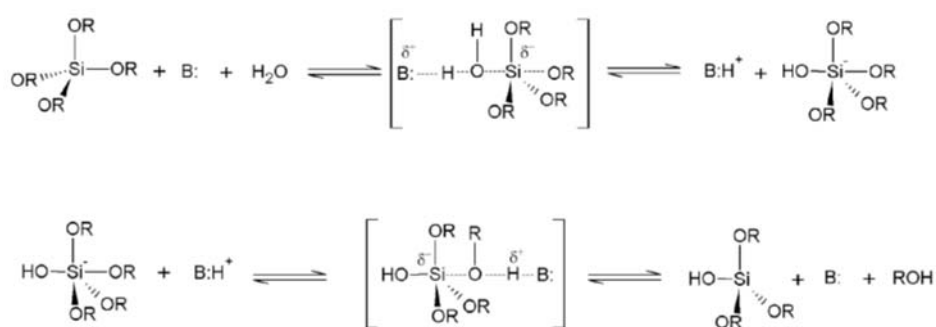


Figura 1. 2. Hidrólisis de alcóxidos catalizados por bases ^[10].

La hidrólisis de alcóxidos catalizada por bases (figura 1.2) es un proceso de dos etapas en el que se forma un intermedio pentacoordinado. De acuerdo a un mecanismo tipo S_N2 , un grupo alcoxi es reemplazado por un grupo hidroxilo con

inversión del tetraedro de silicio. La hidrólisis catalizada por ácidos (figura 1.3) también se produce probablemente vía el mecanismo tipo S_N2 . En este caso, el grupo alcoxi saliente es previamente protonado de manera que se retira densidad electrónica del átomo de silicio, haciéndolo más electrofílico y, por lo tanto, más susceptible al ataque nucleofílico por el agua.

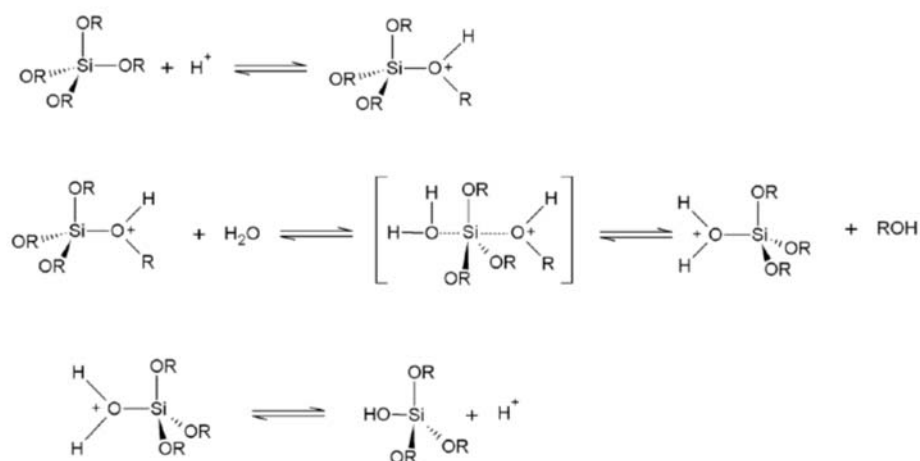


Figura 1. 3. Hidrólisis de alcoxisilanos catalizadas por ácidos ^[10].

En una etapa posterior, las moléculas de silano hidrolizadas condensan y forman enlaces siloxano, como ilustra la figura 1.4. La condensación también tiene lugar por medio de una reacción entre una molécula de alcoxisilano y un grupo silanol.

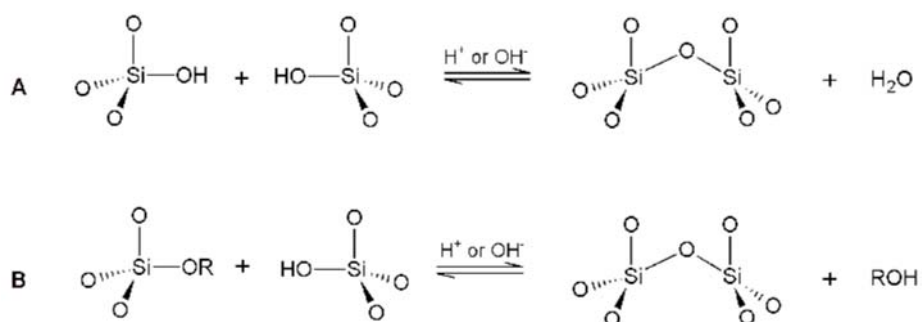


Figura 1. 4. Condensación de moléculas de silano para la formación de enlaces de siloxano ^[10].

Aunque las etapas de hidrólisis y condensación son representadas como reacciones separadas en realidad ocurren simultáneamente. Sin embargo, la velocidad de reacción de ambos procesos tiene una dependencia diferente con el pH, lo que determina la estructura del material silíceo ^[11].

Bajo condiciones ácidas, la hidrólisis se ve favorecida y la condensación es la etapa determinante de la velocidad. Además, como el número de enlaces siloxanos alrededor de un átomo central de silicio aumenta, la velocidad de condensación disminuye. Esto conduce a estructuras poliméricas largas débilmente ramificadas. Por otra parte, bajo condiciones básicas, la condensación está favorecida y la hidrólisis es la etapa determinante. En este caso, la velocidad de reacción incrementa con el incremento de enlaces siloxano. Así, se forman preferentemente estructuras ramificadas.

1.2.3. Síntesis propuesta por la Mobil.

La síntesis de la MCM-41 (Mobil Composition of Matter) descrita por Kresge et al.^[7] y Beck et al.^[12] implica el uso de geles de aluminosilicatos en presencia del tensioactivo catiónico bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB). El mecanismo por el cual se forman estas mesoestructuras ordenadas se designa como mecanismo del “liquid-crystal templating (LCT)”. Aquí, el ion de amonio cuaternario, el cual actúa como agente director de la estructura, forma micelas que se agregan en forma de cristal líquido. El término “template” o plantilla se asocia con el cristal líquido porque éste determina la mesoestructura del material sólido. Dependiendo de las condiciones de síntesis, tales como temperatura de síntesis y relación molar de tensioactivo/aluminosilicato, la fase cristal líquido puede tener una estructura hexagonal (MCM-41), cúbica (MCM-48) o laminar (MCM-50), como se representa en la figura 1.5.



Figura 1. 5. Estructuras de los materiales mesoporosos de la familia M41S: MCM-41 (2D hexagonal, $p6mm$), MCM-48 (cúbica, $Ia3d$) y MCM-50 (laminar).

Por ejemplo, en el caso del MCM-41, la plantilla (cristal líquido) consiste en una

The diagram illustrates the synthesis of mesoporous materials via the sol-gel process. The process begins with spherical micelles, which evolve into rod-shaped micelles, then into a lyotropic liquid-crystalline phase (shown as a 2D hexagonal lattice). This phase is then combined with a silica precursor (shown as TEOS) to form a composite of inorganic mesostructured solid/surfactant. Finally, the surfactant is removed, resulting in a mesoporous material (shown as MCM-41).

21

En el primer mecanismo, las moléculas de tensioactivo en medio acuoso, bajo unas determinadas condiciones de temperatura y concentración, forman agregados (micelas en forma de varillas) para más tarde producir estructuras hexagonales ordenadas denominadas cristal líquido (“liquid crystal templating”). La existencia de tensioactivo en esta fase cristal-líquido, previa a la adición de las especies inorgánicas, hace que ella sea la que dirija el crecimiento de las mesoestructuras inorgánicas, al tener lugar la migración y polimerización de las especies de silicio alrededor de la estructura en forma de varillas.

En el segundo mecanismo propuesto, la presencia de especies inorgánicas en la mezcla de síntesis inicia la formación de la fase cristal líquido y facilita la propia formación de las mesoestructuras inorgánicas, de manera que se requiere menor concentración de tensioactivo.

En general, dependiendo de las condiciones de reacción, pueden estar implicados dos mecanismos: 1) cuando la concentración del tensioactivo es suficientemente elevada, la fase cristal líquido se forma sin requerir la presencia del precursor inorgánico. Éste es descrito como mecanismo “True Liquid-Crystal Templating”. Este tipo de ruta de síntesis para los materiales mesoporosos utiliza directamente una plantilla preformada de una fase de cristal líquido liotrópico preparada mediante concentraciones elevadas de tensioactivo, generalmente $> 20\%$ en peso ^[13]. En esta síntesis se pueden utilizar tanto tensioactivos iónicos como no iónicos. Los aspectos particulares de esta síntesis son:

- (1) Utiliza como fuente de silica el tetrametil- o tetraetil-ortosilicato (TMOS, TEOS)
- (2) La síntesis es esencialmente libre de disolvente, el TMOS o TEOS es usado como propio disolvente.
- (3) La síntesis tiene lugar bajo condiciones controladas de hidrólisis y condensación, unidas a la eliminación del alcohol producido con tal de prevenir la destrucción de la estructura de cristal líquido. Durante todo el proceso se mantiene la elevada concentración de tensioactivo, y la estructura del cristal líquido se preserva a lo largo de todo el proceso gracias a la formación de sílica únicamente en el dominio hidrofílico. Esto resulta en una replica sólida de la estructura de cristal líquido, y se evita la precipitación de la silica en forma de polvo y se obtiene un monolito poroso. La forma y el tamaño de estos monolitos pueden ser controlados.

En el proceso se libera etanol si se ha usado TEOS, o metanol en el caso de utilizarse TMOS, que si no se elimina durante la síntesis mediante una evaporación controlada puede destruir el cristal líquido y en consecuencia la plantilla que origina la estructura del material. Finalmente la última etapa es la eliminación de la plantilla orgánica mediante extracción o calcinación. El material inorgánico toma la simetría de la mesoestructura, de manera que los espacios ocupados por el tensioactivo, ahora vacíos pasan a ser los poros del material, adoptando la estructura que tuviera el cristal líquido usado como plantilla.

Partiendo del mecanismo de la plantilla de cristal líquido, Beck et al. ^{[7][12][14]} propusieron dos caminos para la formación del material MCM41 (figura 1.7):

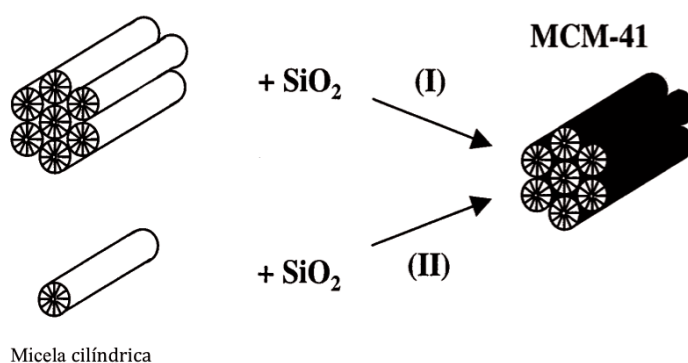


Figura 1. 7. Dos rutas de síntesis propuestas basadas en el mecanismo LCT ^[12].

(I) El precursor de silicato llena los espacios ricos en agua del dominio hidrofílico del cristal líquido hexagonal preformado, y se asientan en las cabezas polares, localizadas en la superficie externa de las micelas. (II) Las especies inorgánicas dirigen el proceso de agregación del tensioactivo formando una estructura híbrida orgánica-inorgánica hexagonal. En ambos casos, la carga negativa del mineral ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{iep}}$; iep=punto isoelectrónico) interacciona preferentemente con la cabeza polar del tensioactivo, ya que en la síntesis del MCM41 se utilizaba el CTAB y la cabeza polar está cargada positivamente. Posteriormente la condensación de la sílica deriva en una fase continua inorgánica que da lugar al material. El mecanismo inicial propuesto por Mobil fue reformulado en base a una evidencia experimental: se puede obtener el material a partir de una concentración de tensioactivo por debajo de la necesaria para obtener el cristal líquido ^[15]. Se propuso entonces que bajo las condiciones de síntesis, la formación del material MCM41 empieza con la deposición de una capa de silicato

(que consiste en dos o tres monocapas) en la superficie de micelas aisladas tipo “rodlike” o micelas cilíndricas. Estas “rods” se ordenan rodeadas de una mesoestructura hexagonal de sílica. La condensación completa de la sílica se obtiene mediante envejecimiento y calor.

Cuando la concentración del tensioactivo es insuficiente, la formación de la fase cristal líquido puede ser promovida por el precursor inorgánico, es decir, el precursor puede “cooperar” con el tensioactivo para formar la estructura. Por ello, en este caso, el mecanismo se conoce con el nombre “Cooperative Self-Assembly”. No obstante, sólo pueden obtenerse cuando el tensioactivo y el precursor inorgánico interactúan. En los materiales estudiados por los investigadores de la Mobil, bajo condiciones de reacción básicas, la interacción se logra por la carga negativa de las especies inorgánicas y la carga positiva de los grupos amonio del tensioactivo. Sin embargo, considerando que las concentraciones de tensioactivo usadas en algunas condiciones para la síntesis de MCM-41 están muy por debajo de la concentración micelar crítica (CMC) requerida para la formación de la fase cristal líquido hexagonal, ya que algunos materiales MCM-41 pueden ser formados a concentraciones de tensioactivo por debajo del 1 %, el primer mecanismo postulado no parece muy exacto ^[15-16]. Por otro lado, Davis et al. ^[15] mediante medidas de ¹⁴N RMN realizadas in situ en el medio de síntesis concluyeron que la fase líquida cristalina no está presente en el medio de síntesis durante la formación de la MCM-41.

Investigaciones posteriores mediante el uso de varios métodos y técnicas (espectroscopia de resonancia magnética nuclear de ¹H y ²⁹Si, ^[17] dispersión de neutrones a bajo ángulo ^[18], microscopía de transmisión electrónica a baja temperatura, difracción de rayos-X a bajo ángulo ^[19] al igual que cambiando las condiciones de síntesis (concentración de tensioactivo y sílice, temperatura y tiempo) para formar diferentes estructuras, ^[20] esclarecieron los posibles mecanismos. Consecuentemente, los resultados respaldaron el segundo mecanismo de “liquid crystal templating (LTC)”, sin embargo, varios investigadores lo aceptan, más concretamente, como organización cooperativa de las especies orgánicas e inorgánicas LTC (figura 1.8). Este tercer mecanismo ha sido propuesto por Stucky et al. ^[21-23].

En este mecanismo LCT cooperativo, la densidad de carga de las especies inorgánicas determina la cantidad de tensioactivo que se asocia a cada especie inorgánica. Además, también dirige la orientación preferida de la cabeza polar del tensioactivo en relación con las especies inorgánicas. En otras palabras, la densidad de carga en juego determina la distancia media entre los grupos polares del tensioactivo. En este tipo de proceso están implicados tres tipos de interacciones: inorgánica-orgánica, orgánica-orgánica e inorgánica-inorgánica.

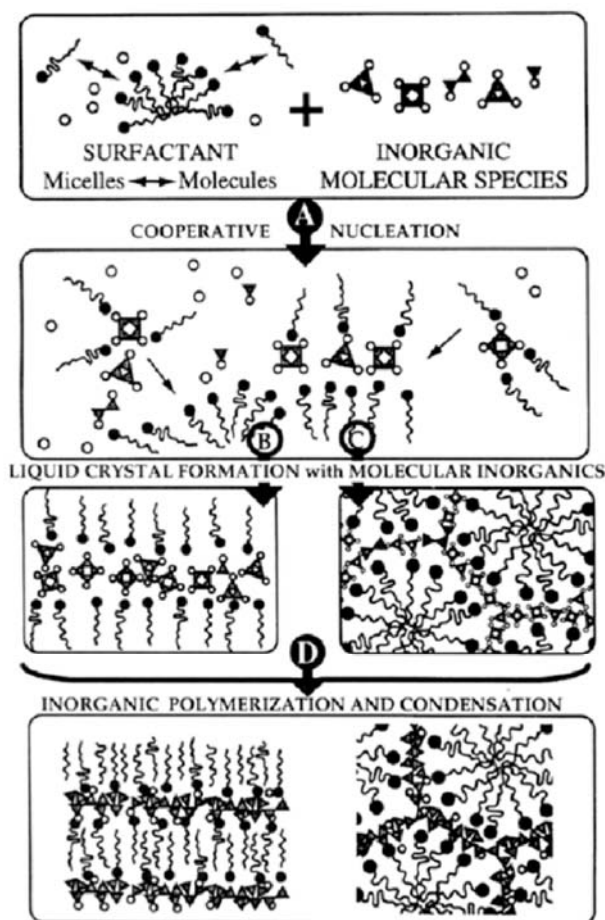


Figura 1. 8. Organización cooperativa entre especies orgánicas e inorgánicas en el mecanismo LCT^[22]. a) nucleación cooperativa; b) y c) formación de cristal líquido con especies inorgánicas; y d) polimerización inorgánica y condensación.

1.2.4. Interacciones implicadas en la formación de la mesoestructura.

Un factor importante en la síntesis de las mesoestructuras ordenadas son las interacciones atractivas entre el tensioactivo y el precursor inorgánico. Por ello, las

investigaciones sobre materiales mesoporosos han sido enfocadas a comprender y utilizar las interacciones inorgánico-orgánicas.

Monnier y Huo et al. ^[24-25] parten de una expresión de la energía libre de todo el proceso:

$$\Delta G = \Delta G_{inter} + \Delta G_{pared} + \Delta G_{intra} + \Delta G_{sol} \quad Ec 1. 1$$

donde ΔG_{inter} es la energía asociada a la interacción entre las paredes inorgánicas y las micelas de tensioactivo, ΔG_{pared} es la energía libre estructural del entorno inorgánico, ΔG_{intra} es la fuerza de Van der Waals y la energía conformacional del tensioactivo, y ΔG_{sol} es el potencial químico asociado a las especies en disolución.

Para la agregación de tensioactivo-plantilla de los silicatos mesoestructurados, ΔG_{sol} puede ser tomado como una constante para un sistema dado. Además, el factor clave es la interacción entre el tensioactivo y la especie inorgánica, así como la densidad de la carga eléctrica y el signo de ésta. Cuanto más negativo sea ΔG_{inter} más sencillo será el proceso de agregación.

Stucky et al. ^[25] propusieron diferentes tipos de interacciones entre las especies según fuera su naturaleza química siendo los más habituales los siguientes:

- **S⁺I⁻**: Es el mecanismo habitual de síntesis de materiales mesoporosos en medio alcalino, se basa en interacciones electrostáticas entre la sílice despolimerizada, cargada negativamente (I⁻) y el tensioactivo de tipo catiónico (S⁺) que actúa como agente director de la estructura. Es el mecanismo típico de formación del material MCM41 ^[7].
- **SI⁺**: Esta ruta implica fuerzas electrostáticas entre tensioactivos aniónicos y especies inorgánicas catiónicas. El punto isoeléctrico de la sílice, es decir, el pH en el que su carga es cero es 2. Al emplear un pH inferior, el precursor inorgánico es catiónico (I⁺), por lo que el tensioactivo empleado debe ser un anión sulfónico (X⁻).
- **S⁺XI⁻**: Este caso se produce cuando en el medio de síntesis existe un contraión cargado negativamente, que se sitúa entre el tensioactivo y la especie inorgánica. El mecanismo es posible si se trabaja en medio fuertemente ácido, por debajo del punto isoeléctrico de la sílice (pH<2) para que de esta manera las especies de silicio se encuentren protonadas ^[26].
- **S⁻M⁺I⁻**: Este caso es parecido al anterior pero con el contraión catiónico (M⁺ =

Na^+ o K^+).

- **$\text{N}^0\text{H}^+\text{X}\text{T}^+$** : Se emplean tensioactivos no iónicos tipo copolímeros de poli (óxidos de etileno y/o propileno) que se protonan en medio ácido dando lugar a especies catiónicas. En este caso, el mecanismo es similar al que se presenta cuando se tiene un tensioactivo tipo catiónico mediado por su contraión X^- a $\text{pH} < 2$ para tener especies de sílice altamente despolimerizadas cargadas positivamente.
- **S^0T^0** : Se suele denominar así al mecanismo que implica tensioactivos neutros, es decir, alquilaminas, y que se rige por enlaces de hidrógeno entre los átomos de nitrógeno de las aminas y la sílice hidroxilada en medio neutro ^[27]. También siguen esta ruta sistemas con tensioactivos no iónicos compuestos por grupos de cabeza hidrofílica a partir de tipo óxidos de etileno (N^0T^0) y en medio de síntesis neutro ^[28]. Estos materiales carecen de ordenamiento poroso debido a la ausencia de interacciones electrostáticas que normalmente controlarían su posterior ordenamiento a larga distancia. Sin embargo, la síntesis con un tensioactivo neutro produce silicatos mesoporosos con paredes más gruesas y, consecuentemente, con mayor estabilidad térmica que las tradicionales mesoestructuras inorgánicas.
- **S-I** : Este mecanismo ha sido propuesto para materiales mesoporosos basados en metales de transición (por ejemplo, óxido de niobio) empleando aminas neutras como tensioactivo. En este caso existe un enlace covalente entre el tensioactivo y la especie inorgánica a través del nitrógeno de la amina y el átomo metálico ^[29].

En la figura 1.9 se muestra una representación esquemática de diferentes tipos de interfases sílice-tensioactivo. Las moléculas de disolvente no se muestran excepto en el caso S^0T^0 (triángulos). Las líneas punteadas corresponden a los enlaces de puente de hidrógeno.

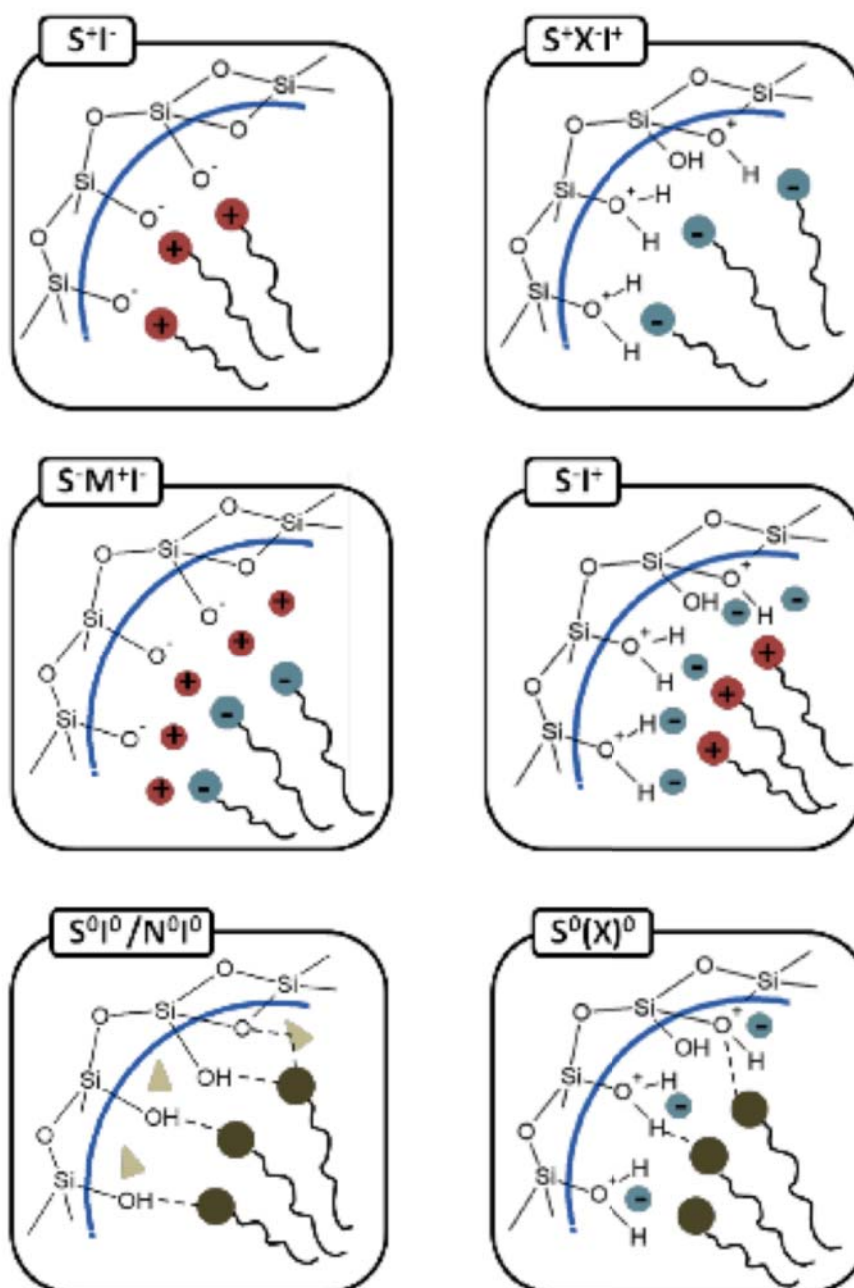


Figura 1. 9. Interacciones electrostáticas entre las especies inorgánicas y la cabeza del tensioactivo bajo condiciones ácidas o básicas^[1].

En la tabla 1.1 se resumen los principales materiales mesoestructurados silíceos descritos en la bibliografía, junto con su mecanismo de síntesis:

Material	Estructura	Mecanismo	Referencia
FSM-16	Hexagonal plana	A partir de kanemita	[9]
MCM-41	Hexagonal plana	S^+I^-	[8] [7]
MCM-48	Cúbica	S^+I^-	[8] [7]
MCM-50	Laminar	S^+I^-	[8] [7]
HMS	Hexagonal desordenada	S^0I^0	[27]
MSU	Hexagonal desordenada	S^0I^0	[28]
SBA-1	Cúbica	S^+XI^+	[17]
SBA-2	Hexagonal tridimensional	S^+I^- geminal	[18]
SBA-3	Hexagonal plana	S^+XI^+	[21]
SBA-8	Rómbica	S^+I^- geminal	[38]
SBA-11	Cúbica	$N^0H^+XI^+$	[32]
SBA-12	Hexagonal tridimensional	$N^0H^+XI^+$	[31]
SBA-14	Cúbica	$N^0H^+XI^+$	[31]
SBA-15	Hexagonal plana	$N^0H^+XI^+$	[33]
SBA-16	Cúbica	$N^0H^+XI^+$	[33]

Tabla 1. 1. Materiales mesoestructurados y mecanismos de síntesis.

Estos tipos de síntesis englobados en la vía de la agregación cooperativa suelen utilizar condiciones hidrotérmicas. El típico proceso sol-gel actúa bajo estas condiciones. El procedimiento general incluye diferentes pasos. Primero se obtiene una solución clara y homogénea disolviendo el tensioactivo en medio acuoso habitualmente. A continuación se añade el precursor de sílice, el cual se hidroliza mediante una catálisis ácida o básica. La catálisis básica se caracteriza por trabajar a pH entre 9,5 y 12,5, donde la polimerización de las especies silíceas es reversible. El pH varía durante la síntesis. En la primera fase se reduce a causa de la hidrólisis del silicato y luego aumenta ligeramente durante el proceso de agregación cooperativo. En algunos casos se debe ir ajustando el pH para asegurarse de que está en el rango adecuado para la polimerización correcta del precursor. En la catálisis ácida hay una mayor dependencia del pH y se acelera la síntesis provocando una rápida precipitación del material y el aumento de pH. Por otro lado, bajas concentraciones de ácido favorecen la condensación lenta de la sílice. También proporciona un mayor

control de la morfología y la reacción es irreversible. Otra ventaja reside en la menor temperatura necesaria para obtener el material.

Como consecuencia de la interacción entre los oligómeros de sílice y las micelas de tensioactivo la agregación cooperativa da lugar a una especie de gel o de precipitado. La formación de la sílice mesoporosa es rápida, de 3-5 min en el caso de utilizar tensioactivos catiónicos y de unos 30 min o más en el caso de los tensioactivos no iónicos. El tratamiento hidrotérmico se lleva a cabo para inducir una completa condensación y solidificación y mejorar la organización de los agregados. La temperatura de trabajo suele ser relativamente baja ya que normalmente no se superan los 130 °C. Esta temperatura depende básicamente de la temperatura micelar crítica (aquella en la que las micelas comienzan a ser detectables experimentalmente para una concentración dada), y suele ser un poco mayor que ésta. Se puede dar un proceso en el que se opere a 40 °C o uno en el que se trabaje a 100 °C. En este caso la naturaleza del precursor no suele ser un factor decisivo, aunque una temperatura mayor de 100 °C puede favorecer la distribución uniforme y la agregación de las mesoestructuras. El material mesoporoso se obtiene después de la eliminación de la plantilla de tensioactivo. El método más común para retirar la plantilla del material mesoporoso es la calcinación. El proceso tiene lugar habitualmente en un rango de temperaturas de 350 °C-650 °C durante unas 4-6 h, pudiendo llegar a 900 °C dependiendo del material. Una alternativa que se ha propuesto pero no se ha consolidado ^[30] es la extracción. La extracción es un método mucho más suave pero menos eficiente que permite extraer el tensioactivo y mantener la porosidad del material intacta. Sin embargo la extracción tiene la limitación de que no siempre se pueden eliminar los tensioactivos al 100%. Se ha llegado a eliminar la plantilla de tensioactivo mediante la extracción con etanol obteniendo una tasa de recuperación del tensioactivo del 95 % ^[31] pero según el sistema de trabajo no se obtiene buenos resultados y el tensioactivo permanece dentro de la estructura del material mesoporoso de manera que los poros del material no están accesibles y las propiedades de éste se ven seriamente afectadas.

A pesar del gran avance que supuso el desarrollo de los materiales obtenidos por la Mobil, éstos poseen algunas limitaciones de gran importancia. Por ejemplo, el uso de tensioactivos moleculares como agentes directores de la estructura conduce a mesoestructuras con grosor de pared pequeño (0,8-1,3 nm), lo que supone un factor

negativo en lo que se refiere a términos de estabilidad, además de un tamaño de poro limitado. La única manera de desarrollar materiales de este tipo con poros en torno a 5,0 nm es mediante el empleo de agentes que agranden las micelas (swelling), si bien pueden conducir a la pérdida de ordenamiento poroso. No es de extrañar, que el siguiente paso para el diseño de materiales mesoestructurados ordenados con poros grandes y paredes más gruesas haya sido el uso de tensioactivos supramoleculares más versátiles. Al igual que un tensioactivo, los copolímeros en bloque anfífilicos son una buena alternativa a los tensioactivos moleculares (como se explicará en el apartado 1.6) debido a propiedades tales como su ordenamiento mesoestructurado, su carácter anfífilico, su disponibilidad comercial (bajo coste) y su biodegradabilidad. Por ello, en 1998 surge un nuevo tipo de sólidos mesoporosos ordenados de poros grandes, denominados materiales SBA.

1.2.5. La familia SBA.

El desarrollo de estos materiales por Zhao et al. ^[32] en 1998 supuso un gran avance dentro de la familia de los sólidos mesoporosos ordenados. Estos autores, usando copolímeros de tres bloques no iónicos comerciales como tensioactivos, lograron desarrollar materiales silícicos ordenados con mesoporos grandes, en el rango de 4,5-30 nm, y paredes más gruesas (3,0-7,0 nm) ^[31-33].

Estos nuevos sólidos mesoestructurados se designaron como materiales SBA, acrónimo de Santa Bárbara, la Universidad donde el grupo de Stucky los desarrolló por primera vez. Aunque ya Pinnavaia et al. ^[27] utilizaron tensioactivos oligoméricos de alquil-poli (óxido de etileno) para la síntesis de materiales con mayor grosor de pared. Su modesto ordenamiento estructural hace que sean los estudios realizados por Zhao et al. las primeras contribuciones sobre esta nueva familia de materiales silícicos mesoestructurados altamente ordenados de poro grande, sintetizados usando copolímeros de tres bloques no iónicos ($\text{EO}_n\text{PO}_m\text{EO}_n$).

Dentro de esta familia, el material más ampliamente estudiado es el SBA-15 con estructura porosa hexagonal 2D ($p6mm$), siendo el material de poro grande equivalente al MCM-41. Este material es sintetizado bajo condiciones fuertemente ácidas usando el copolímero comercial Pluronic P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$) como agente director de la estructura. Otro material tipo SBA también de gran interés es el SBA-16, con estructura cúbica ($\text{Im}3m$) ^[31]. En este caso se sintetiza con el copolímero F127

(EO₁₀₆PO₇₀EO₁₀₆). Otros, menos estudiados, son el SBA-11 (cúbica, Pm3m) y SBA-12 (hexagonal 3D, P63mmc), sintetizados con los tensioactivos Brij56 (C₁₆EO₁₀) y Brij76 (C₁₈EO₁₀), respectivamente.

Dentro de los tensioactivos no iónicos utilizados en la síntesis de materiales mesoestructurados ordenados, los más comunes son copolímeros de bloque anfifílicos, óxidos de etileno oligoméricos de cadena alquílica, etc.

De todos ellos, los copolímeros de tres bloques EO_nPO_mEO_n son considerados los tensioactivos no iónicos más importantes para la formación de las mesoestructuras. Una ventaja importante de estos copolímeros frente a los tensioactivos moleculares es la posibilidad de modificar el balance hidrofílico-lipofílico (HLB), que se explicará en el apartado 1.6, modificando el grado de polimerización. Además, es posible modificar la química intrínseca de cada bloque, modulando las interacciones con las unidades inorgánicas que construyen la estructura. De esta manera, los copolímeros en bloque han conducido a una amplia variedad de nuevas mesoestructuras.

Al igual que en los tensioactivos moleculares, las interacciones sílice-tensioactivo son de gran importancia en este tipo de tensioactivos no iónicos. Dependiendo de las condiciones de síntesis, pueden estar implicadas diferentes interacciones para conducir a materiales mesoestructurados ordenados o desordenados. En particular, el pH puede tener un efecto decisivo en el tipo de interacción tensioactivo-sílice.

1.2.5.1. Interacciones implicadas en la formación de la mesoestructura.

En los copolímeros de bloque de poli (óxido de alquileo), tales como los empleados en la síntesis de SBA-15 y SBA-16, las posibles interacciones tensioactivo-interfase inorgánica se caracterizan por puentes de hidrógeno (figura 1.10).

Si se trabaja bajo condiciones ácidas, por debajo del punto isoeléctrico de la sílice (pH < 2), las especies silícicas son catiónicas (I⁺) y preferiblemente interaccionan con los bloques PEO hidrofílicos del tensioactivo. Bajo esas condiciones, el mecanismo probablemente ocurre a través de una interacción por puentes de hidrógeno en una capa doble (“double-layer hydrogen bonding interaction”). No está del todo claro si los grupos de cabeza PEO son protonados durante el propio ensamblaje, pero el ácido induce un incremento en el ordenamiento poroso de SBA-15 y SBA-16, lo que sugiere que las interacciones mediadas por el anión entre las especies de sílice

catiónicas y los grupos de cabeza PEO ocurren mediante iones H_3O^+ o mediante los grupos OH terminales protonados de las cadenas PEO.

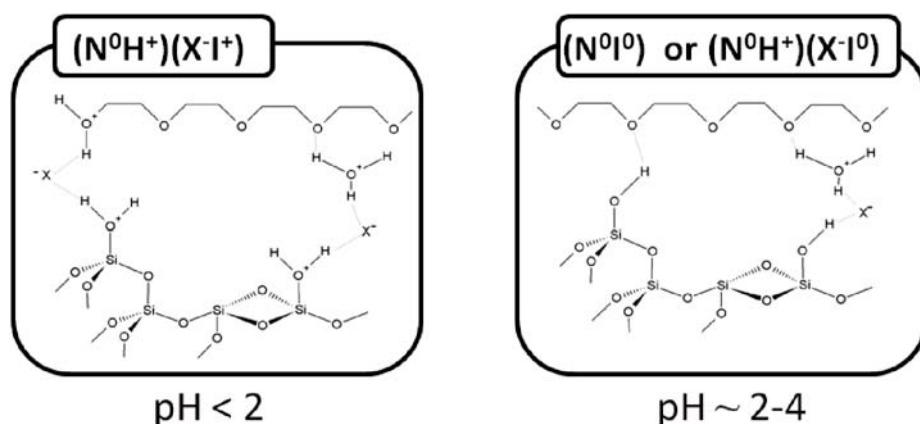


Figura 1. 10. Interacciones tensioactivo-interfase inorgánica ^[1].

Cuando la síntesis se desarrolla a valores cercanos al punto isoeléctrico de la sílice ($\text{pH} = 2$), las especies de sílice son neutras y el ensamblaje se caracteriza por una interacción (N^0I^0) o por interacciones por puentes de hidrógenos ($\text{N}^0\text{H}^+\text{X}^- \text{I}^0$) (figura 1.10). Stucky et al. ^[34] mostraron que por encima de un $\text{pH} \sim 4$ se pueden obtener materiales silíceos mesoporosos. Por encima del punto isoeléctrico, las especies de sílice se encuentran parcialmente ionizadas ($\text{N}^0\text{H}^+\text{I}^-$) y se obtienen estructuras desordenadas con canales de tipo gusano (worm-like) ^[34-35]. Los resultados publicados por Stucky sugieren que especies de sílice oligoméricas, formadas a partir de especies monoméricas hidrolizadas, requieren de interacciones adecuadas con el tensioactivo polimérico para dar lugar a mesoestructuras ordenadas. Esto es debido a la competición entre la condensación de las especies de sílice hidrolizadas y la hidrólisis de las moléculas de alcoxisilano. Sobre un pH por encima de 4, la reacción de condensación de las especies de sílice es más rápida que la reacción de hidrólisis. Esto puede causar una hidrólisis incompleta de los oligómeros de sílice, los cuales contendrían grupos alcoxilo. La presencia de tales grupos alcoxilo residuales conduce a interacciones más débiles entre los bloques de óxido de etileno hidrofílico del tensioactivo y los oligómeros de sílice condensados, dando como resultado mesoestructuras pobremente organizadas. Una manera de obtener materiales silíceos mesoestructurados ordenados a un pH por encima de 4 es incrementar la velocidad de hidrólisis en comparación con la velocidad de condensación. Stucky et al. ^[34]

añadieron iones fluoruro como catalizadores de la hidrólisis y así mejoraron el ordenamiento del material. Ellos mostraron que empleando fluoruro como catalizador de la hidrólisis podían obtenerse mesoestructuras ordenadas a un pH de 9 cuando se usa TMOS como precursor. El uso de TEOS en lugar de TMOS conduce a estructuras desordenadas por encima de un pH de 2,7. No es sorprendente que la hidrólisis de TEOS sea mucho más lenta que la de TMOS debido al mayor impedimento estérico de las unidades de etoxilo, por lo que la reacción de hidrólisis compite en mayor medida con la reacción de condensación. Otro método de mejorar la interacción tensioactivo-sílice a un pH por encima de 4 es mediante la formación de un complejo entre el tensioactivo no iónico e iones metálicos. Este procedimiento dio lugar a los materiales silícicos mesoporosos denominados MSU (Michigan State University) [36-37].

A pesar de que, SBA-15 y MCM-41, son materiales similares con igual mesoestructura hexagonal 2D, el material SBA-15 tiene poros grandes y paredes más gruesas que el MCM-41; las paredes de estos dos sólidos son bastante diferentes. Más explícitamente, las paredes porosas de SBA-15 están formadas por una enorme cantidad de microporos intraestructurales internos e incluso pequeños mesoporosos, mientras que esto no es así para el MCM-41. La presencia de estos microporos en las paredes porosas de SBA-15 fue señalada por primera vez por Stucky [38] y un poco más tarde confirmada por varios grupos de investigación [39-42].

1.3. Materiales híbridos orgánico-inorgánicos mesoporosos ordenados.

La incorporación de grupos funcionales orgánicos en estructuras inorgánicas ha conducido al descubrimiento de materiales híbridos orgánico-inorgánicos con estructuras porosas bien definidas y propiedades únicas. La combinación de las propiedades de los componentes orgánicos e inorgánicos en un solo material es particularmente atractiva desde el punto de vista de los nuevos materiales científicos, debido a la posibilidad de combinar la enorme variedad funcional de la química orgánica con las ventajas de estabilidad térmica y robustez del sustrato inorgánico. La simbiosis de componentes orgánicos e inorgánicos puede conducir a materiales cuyas propiedades difieren considerablemente de aquéllos constituidos por los componentes individuales. Además, la integración de los grupos funcionales en los materiales

mesoestructurados amplía la utilidad de estos sólidos, haciéndolos potencialmente interesantes en diversas aplicaciones. Así, han sido utilizados como catalizadores para una variedad de transformaciones químicas orgánicas ^[43-58] como agentes adsorbentes de cationes metálicos, contaminantes ^[59-69], soportes cromatográficos ^[70-72], agentes de liberación de fármacos ^[73-80], sensores químicos ^[81-86], debido a las excelentes propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas y mecánicas que poseen. En el apartado 1.5 del presente trabajo se explica con más detalle la aplicación de estos materiales como adsorbentes de moléculas.

La síntesis de estos materiales híbridos porosos basados en unidades organosilícicas es posible por medio de tres rutas: (1) modificación de la superficie de un material inorgánico de sílice (“grafting”), (2) condensación simultánea de la correspondiente sílice y el precursor organosilícico (“co-condensation”), y la (3) incorporación de grupos orgánicos como componentes puente, de forma directa y específica dentro de las paredes de los poros mediante el uso de precursores disilánicos (“production of periodic mesoporous organosilicas”). Los dos primeros caminos de síntesis se tratarán a continuación más detenidamente, ya que son los que se trabajaran en esta tesis.

1.3.1. Modificación post-síntesis de materiales silícicos, “grafting”.

El término “grafting” hace referencia a la modificación post-síntesis de la superficie interna de la mesoestructura de sílice con grupos orgánicos. Este proceso implica generalmente la condensación de organosilanos del tipo $(R'O)_3SiR$ (R = grupo orgánico) o menos frecuentemente clorosilanos $(ClSiR_3)$ o silazanos $HN(SiR_3)_3$, con los grupos silanoles libres presentes en la superficie de los poros, como se muestra en la figura 1.11.

Los materiales resultantes poseen una estructura silícica con una capa orgánica enlazada a su superficie. En principio, podría realizarse la funcionalización de la estructura silícica con una amplia variedad de grupos orgánicos tan sólo variando la naturaleza de R . Sin embargo, la cantidad de grupos orgánicos quedaría limitada por el número de grupos silanoles superficiales.

Este procedimiento de modificación tiene varias ventajas. Primero, dependiendo de la cantidad de organosilano enlazado, la mesoestructura inicial del material silícico se conserva. Segundo, debido al enorme número de organosilanos disponibles, puede desarrollarse un amplio rango de sílices funcionalizadas orgánicamente con diferentes

propiedades químicas y físicas, simplemente variando el grupo orgánico R. Tercero, si se emplean organosilanos voluminosos, éstos pueden ser enlazados selectivamente en los poros, conduciendo a un completo cierre de los mismos y precintando el aire dentro, lo que resulta de gran interés para obtener materiales de baja constante dieléctrica.

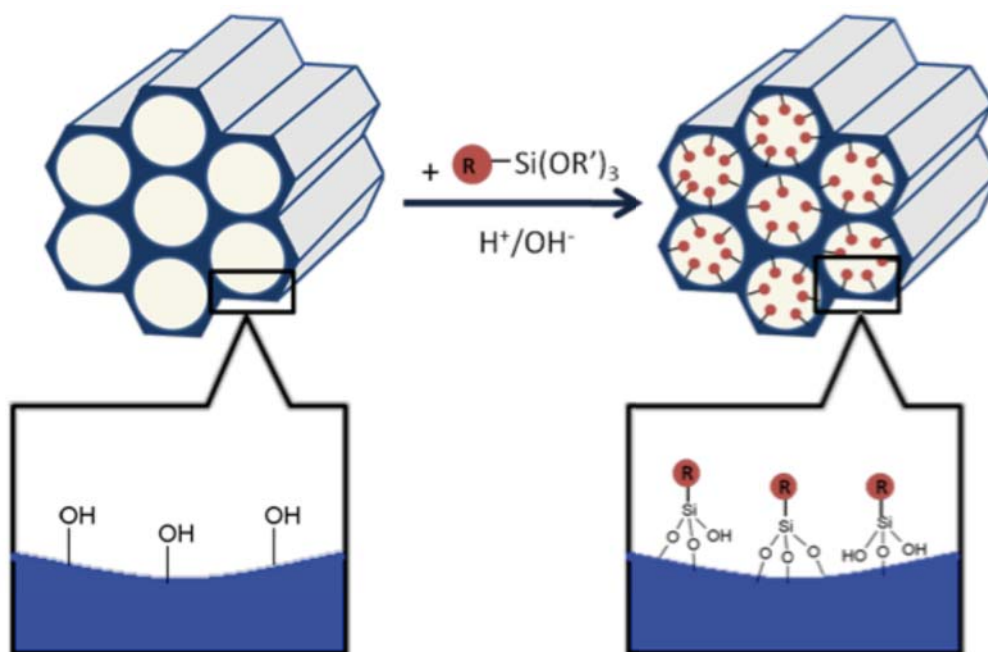


Figura 1. 11. Modificación orgánica de la sílica mesoporosa mediante el anclaje (funcionalización post-síntesis) con organosilanos terminales del tipo $(R'O)_3SiR$, siendo R =grupo orgánico funcional.

Por otro lado, un aspecto a tener en cuenta en el proceso de “grafting” de grupos funcionales en la superficie de materiales silícicos mesoestructurados es la homogeneidad de dicho proceso. La inmovilización homogénea de grupos orgánicos en la superficie del material de sílice es controlada tanto por la accesibilidad del sistema poroso (propiedades de difusión) como por la diferencia de reactividad entre los grupos silanoles superficiales y las especies organosilícicas. En tanto que la primera viene determinada por la arquitectura del sistema poroso (tamaño, forma, simetría, orientación...), la tendencia de las especies organosilícicas a reaccionar con la superficie o una con otra (formando “clusters”) depende de la química de dicha especie y de las condiciones de síntesis. Si los organosilanos reaccionan preferiblemente en la boca de los poros durante la etapa inicial del proceso de síntesis, la difusión posterior de moléculas hacia el interior de los poros podría estar limitada,

lo cual conduciría a una distribución no homogénea de los grupos orgánicos en los poros y a un grado más bajo de funcionalización dentro de los canales porosos. Además de ello, otro de los aspectos que debe controlarse en el proceso de “grafting” es la velocidad de policondensación del propio organosilano, para así evitar que reaccione consigo mismo en lugar de con los grupos silanoles superficiales. Este tipo de condensación conduce a la formación de oligómeros de organosilano, los cuales pueden bloquear los canales porosos. La competencia entre esta condensación y el propio proceso de “grafting” está influida por algunos parámetros como son: tipo de organosilano, elección del disolvente, temperatura de reacción y cantidad de agua adsorbida en la superficie ^[87-90]. Así, al ser el proceso de condensación sensible a la humedad, el proceso de “grafting” suele desarrollarse en solventes apróticos, tales como el tolueno. Otra manera de incrementar la tendencia del organosilano a reaccionar con la superficie de sílice en lugar de consigo mismo es mediante la pre-adsorción de una amina en la superficie de sílice antes de la adición del organosilano ^[91-92]. Las aminas se adsorben fuertemente sobre los grupos silanoles ácidos, haciéndolos más nucleofílicos y más reactivos a los silanos atacantes. Y una segunda etapa, en la que tras la adsorción del organosilano, el ataque nucleofílico ocurre a través de un intermedio pentacoordinado (figura 1.12).

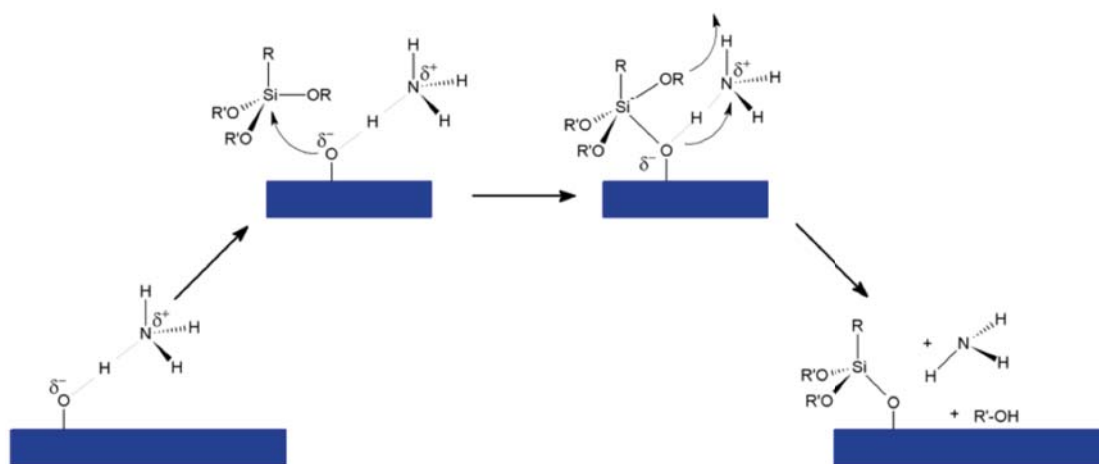


Figura 1. 12. Grafting de los organosilanos en sílicas mesoporosas catalizado por aminas ^[91].

1.3.2. Co-condensación.

A diferencia de la técnica de “grafting”, el método de co-condensación es un procedimiento de síntesis directa. En este caso, el material híbrido orgánico-

inorgánico se prepara mediante la co-condensación de tetraalcoxisilanos $[(R'O)_4Si]$ (TEOS o TMOS) con trialcoxiorganosilanos del tipo $(R'O)_3SiR$, en presencia de un agente director de la estructura, como se representa en la figura 1.13.

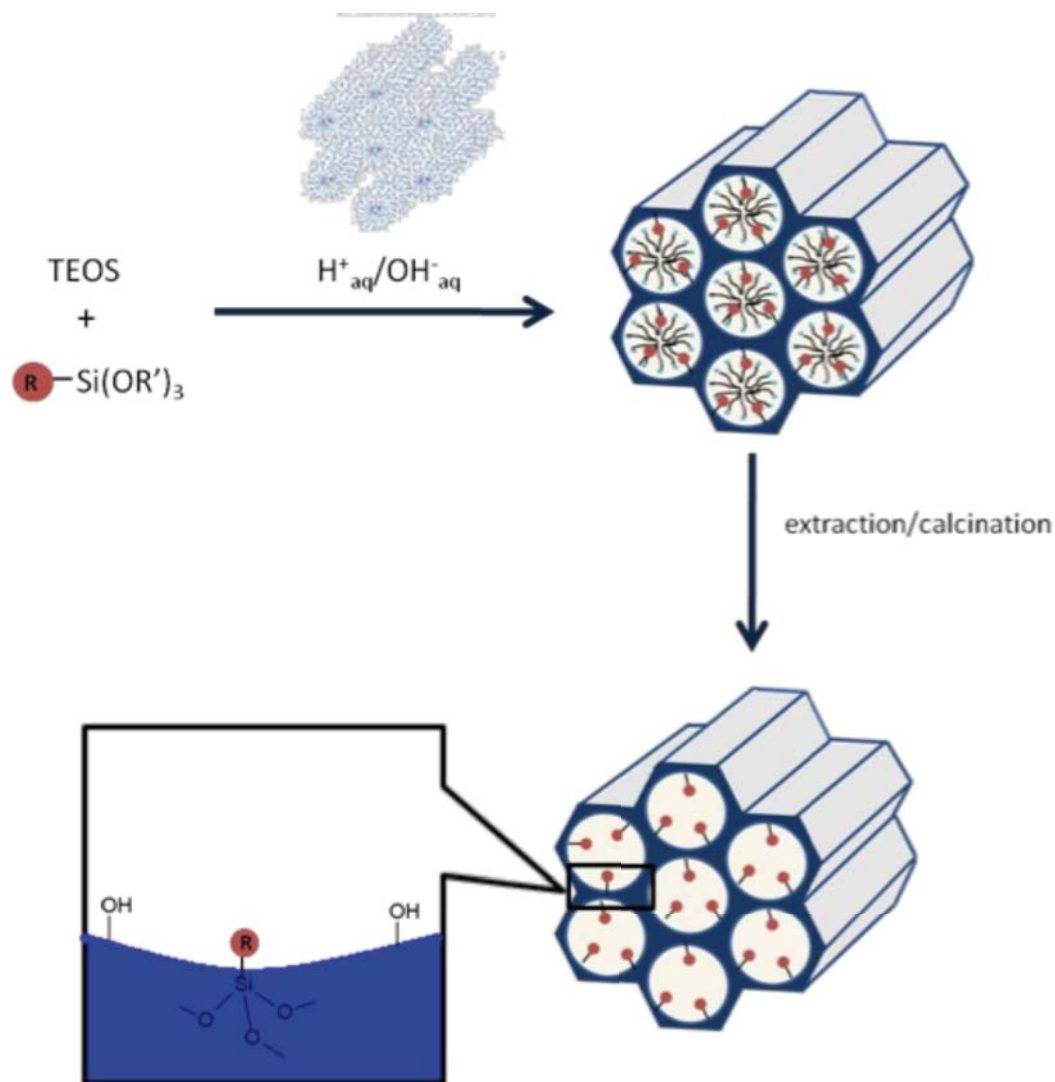


Figura 1. 13. Método de co-condensación (síntesis directa) usado para la modificación orgánica de sílica mesoporosa siendo R un grupo funcional orgánico ^[93].

Este proceso de funcionalización directa puede ocurrir en condiciones ácidas ^[93-94], básicas ^[95-97] o neutras ^[98], bajo las cuales el organosilano participa directamente en el proceso de autoensamblaje (“cooperative self-assembly”), lo que lo hace muy diferente del método de “grafting”. La participación del organosilano en la formación de la estructura mesoporosa implica que la química del grupo funcional tiene que ser tomada en cuenta a la hora de diseñar el procedimiento de síntesis. En caso contrario, el organosilano puede interferir en la formación de agregados micelares, conduciendo

así a un material amorfo desordenado. Por ejemplo, si el organosilano está compuesto de un grupo amino, trabajando en condiciones ácidas se favorecería la protonación de dicho grupo funcional, de tal modo que podría interaccionar con los grupos silanoles e impedir la interacción directa del tensioactivo con la superficie de silicato condensada.

Al quedar los grupos funcionales orgánicos (como componentes intrínsecos de la matriz de sílice) incorporados en la estructura durante la formación del correspondiente material mesoporoso, determina que estén, por lo general, más homogéneamente distribuidos que los incorporados por el método de “grafting”.

Sin embargo, el método de co-condensación también tiene un número de desventajas asociadas. En general, el grado de ordenamiento mesoscópico de los productos disminuye con el incremento de la concentración de $(R'O)_3SiR$ en la mezcla de reacción, conduciendo en numerosas ocasiones a productos totalmente desordenados ^[99]. Por consiguiente, el contenido de unidades orgánicas en la sílice modificada no debe exceder, normalmente, del 25 % molar ^[100]. Esta limitación puede ser atribuida a varios aspectos. Posiblemente, la funcionalidad orgánica puede perturbar la formación de la estructura de sílice e interferir en la formación micelar, especialmente cuando el organosilano posee grupos orgánicos de gran tamaño, puesto que la unión de las unidades de sílice será más difícil. Además, la naturaleza hidrofóbica de los grupos orgánicos debe alejar a las especies hidrofílicas. Por otro lado, la proporción de grupos orgánicos terminales que son incorporados en las paredes de los poros es generalmente más baja que la que correspondería según la concentración de partida.

1.4. Los materiales meso-macroporosos.

La incorporación de macroporos en los materiales mesoporosos mezcla los beneficios de los mesoporos con los de estructuras macroporosas ^[101]. La adición de los macroporos mejora la eficiencia de los materiales mesoporosos favoreciendo el transporte de material y reduciendo las limitaciones debidas a la difusión y obturación de los poros ^[102-103]. En estos materiales los macroporos actúan como canales que facilitan el transporte de las moléculas que han sido adsorbidas en los mesoporos. Se ha demostrado que los materiales que contienen estructuras jerárquicas macroporosas y mesoporosas han mejorado sus propiedades respecto a los materiales mesoporosos

uniformes gracias a la mejora de la transferencia de las sustancias a través del material y manteniendo unas áreas superficiales relativamente elevadas^[104].

Diferentes autores^[105-106] han propuesto un método para preparar estos materiales meso-macroporosos, el uso de una emulsión como plantilla para los macroporos (*emulsion templating approach*).

En general, a través de esta técnica se obtienen materiales meso-macroporosos mediante el método sol-gel, depositando el material inorgánico, o precursor, que polimeriza en la fase continua de la emulsión (de ahí que la emulsión deba ser del tipo O/W) y la eliminación posterior de las gotas de la fase dispersa mediante secado, o tratamiento con calor en una estufa. De esta manera los mesoporos están ordenados y conectados a su vez a una red de macroporos desordenados.

Imperor-Clerc et al.^[107-109] han estudiado las etapas iniciales de la formación de estos materiales usando las técnicas de SAXS y SANS in situ durante la síntesis de los diferentes materiales. En el caso de que los tensioactivos sean copolímeros de tres bloques, la parte central corresponde al bloque hidrofóbico compuesto por los óxidos de polipropileno (PPO), y los dos bloques de hidrofílicos de óxidos de polietileno están enlazados en sus dos extremos. Para el caso del P123 se estudió la etapa inicial de la formación del material, en la que el tensioactivo forma micelas con la progresiva deshidratación del núcleo de PPO con la temperatura. Cuando se añade el aceite para formar la emulsión, parte del tensioactivo se dispone en la interfase agua-aceite para estabilizar la emulsión, y el tensioactivo restante queda libre en la solución. Las micelas que aún están en disolución, al igual que cuando se trata de la formación del material mesoporoso, experimentan una transición de micelas esféricas a micelas en forma de varilla previa a la formación de la fase hexagonal 2D, y este fenómeno se enlaza al hecho de que los oligómeros están presentes en la corona de las micelas. El mecanismo de formación de los materiales meso-macroporosos es una mezcla entre el mecanismo de la co-plantilla y el mecanismo de la plantilla cooperativa, siendo el primero para la formación de los macroporos y el segundo para la formación de los mesoporos. Se podría resumir el proceso en cuatro etapas principales:

1. Durante la formación de la emulsión, parte del tensioactivo se dispone en la interfase aceite-agua para estabilizar las gotas de la fase dispersa, mientras que el tensioactivo restante se queda en forma de micelas en la fase continua

- (agua). Las gotas de aceite darán lugar a los macroporos de los materiales una vez se eliminan de manera que han actuado como co-plantillas para los macroporos.
2. Durante la hidrólisis del precursor no se aprecia modificación alguna en las micelas, pero cuando empieza la condensación de la sílica algunos oligómeros interaccionan con las cadenas hidrofílicas de los tensioactivos (en el caso de los copolímeros de tres bloques con los grupos EO) en la superficie de las micelas.
 3. Después de la condensación de la sílica las micelas pasan de una forma esférica a adoptar una forma del tipo varilla (rod-like).
 4. Cuando hay suficientes oligómeros de sílica en las coronas de las micelas se observa la precipitación de la mesofase hexagonal 2D.

Este mecanismo puede ser explicado por el hecho de que las interacciones atractivas de Van der Waals entre los núcleos hidrofóbicos de las micelas se convierten en interacciones dominantes induciendo la formación de agregados micelares. Dentro de esta mesofase, la condensación de la sílica continúa y se forma progresivamente una pared de sólido, sílica, entre las micelas, dando lugar al material que rodea tanto los mesoporos formados a partir de las micelas como los macroporos formados a partir de las gotas de la emulsión.

Los materiales meso-macroporosos son de gran interés como soportes para catalizadores ^[110], sensores ^[111], etc. El método de la plantilla de la emulsión ha sido usado para producir titanio macroposo, sílice, zirconia, con tamaños de poro desde 50 nm hasta algunas micras ^[105]. Por ejemplo, Carn et al. ^[112] y Esquena et al. ^[113] prepararon monolitos meso-macroporosos inorgánicos. Estos materiales presentaban macroporosidad interconectada a través de estructuras desordenadas. Tiddy et al. ^[114-115] también utilizaron esta técnica para sintetizar a temperatura ambiente sílica meso-macroporosa de manera natural durante el proceso de sedimentación de la emulsión aceite en agua.

1.5. Aplicaciones de los materiales mesoporosos.

1.5.1. Aplicaciones medioambientales de los materiales mesoporosos ordenados.

Han pasado al menos diez años desde que los científicos han centrado su atención en los fármacos que contaminan las aguas. Estos fármacos forman parte de los contaminantes emergentes ^[116], ya que todavía no existe una legislación que regule las concentraciones que pueden presentar en las aguas. Una de las mayores clases de fármacos que se encuentran en las aguas son los antiinflamatorios no esteroideos (NSAIDs), siendo el ibuprofeno el más usado en todo el mundo ^[117], con concentraciones que superan los microgramos por litro ^[118].

Se han llevado a cabo numerosos estudios en diferentes países como Alemania, España, Suiza o Francia en los que se han encontrado concentraciones de ibuprofeno en los efluentes que varían de 60 a 3400 ng/L ^[119-123]. Las membranas de filtración (nanofiltración, y ósmosis inversa) ^[124], la degradación UV ^[125], la degradación por ultrasonidos ^[126] y la degradación electroquímica ^[127] han sido utilizadas para la eliminación de NSAID de las aguas. Pero estos métodos presentan muchas desventajas como la eliminación incompleta de los fármacos, costes elevados, operaciones con alta tecnología que requieren personal muy cualificado para su control, etc. Esto conlleva que sean métodos poco viables en la práctica. Debido a esto, muchos investigadores han mostrado su interés en la adsorción de ibuprofeno en materiales mesoporosos como el SBA-15. Las mayores ventajas de los procesos de adsorción son la elevada eficacia, la fácil operación y el diseño sencillo de las instalaciones.

Los materiales mesoporosos son buenos candidatos para adsorber el ibuprofeno y otros fármacos ya que poseen áreas superficiales elevadas, poros uniformes y la posibilidad de modificar el tamaño y la forma de la estructura del poro.

Además, la química de la superficie de estos materiales se puede alterar mediante la adición de grupos funcionales como complejos de aminas que los hagan más efectivos según la molécula que se quiera adsorber. Los compuestos farmacéuticos son conocidos por tener distintas propiedades físico-químicas, especialmente su hidrofobicidad (bajo K_{OW}) y su acidez (pK_a) como se muestra en la tabla 1.2 para el caso del ibuprofeno, las cuales suelen ser características importantes de los adsorbatos

en medio acuoso. Los fármacos se dividen en diferentes categorías, hidrofílicos o hidrofóbicos y ácidos o básicos ^[128]. El ibuprofeno, por ejemplo, muestra su estructura química (figura 1.14), posee un grupo COOH que lo convierte en un fármaco del tipo ácido.

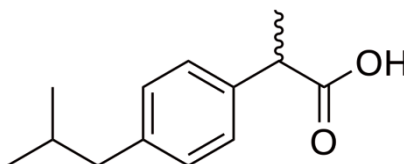
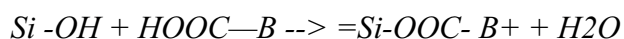


Figura 1. 14. Estructura química del ibuprofeno.

Nombre	Fórmula molecular	Peso molecular	pKa	Solubilidad en agua (mg/L)	log K _{ow}
Ibuprofeno	C ₁₃ H ₁₈ O ₂	206,3	4,4	21	3,97

Tabla 1. 2. Propiedades físico-químicas del ibuprofeno.

Los materiales mesoporosos presentan diferentes tipos de grupos funcionales en la superficie de la sílica, como: SiOH, Si O·H·O Si, SiOH²⁺, SiO⁻, pero la fuerza de interacción con los fármacos como el ibuprofeno y la superficie de la sílica depende los grupos silanol, los cuales son los sitios activos ^[129]. Como fármaco ácido, el ibuprofeno posee grupos carboxílicos (COOH) y la interacción entre el fármaco y los grupos silanol depende del pH del medio. Cuando el pH está por encima del pK_a, el ibuprofeno tiene carga negativa mientras que la superficie de la sílica se convierte gradualmente en una superficie más cargada negativamente, provocando una repulsión electrostática entre ellos, consecuentemente la adsorción del ibuprofeno decae rápidamente. Cuando el pH está por encima de 7, las moléculas ácidas del fármaco y los grupos silanol de los materiales mesoporosos de sílica se cargan negativamente de manera que no hay adsorción significativa. Por debajo del pK_a, el ibuprofeno es neutro y las interacciones con la superficie de la sílica pueden ser por enlaces de puentes de hidrógeno (ec 1.1):



Ec 1. 2

Donde B es la parte no ácida del fármaco.

Por lo tanto, se dispone de un pequeño rango de pH en el que la adsorción tiene lugar con éxito, pH comprendido entre 3 y 7.

1.5.2. Aplicaciones de los materiales mesoporosos como sistemas de liberación controlada de fármacos.

Durante las últimas tres décadas, ha habido un gran avance en el campo de la liberación controlada de fármacos. En los últimos años se han utilizado muchos materiales como sustratos para la liberación de fármacos, entre ellos sílica ^[130-135], que ha sido propuesta como sistema de liberación de fármacos gracias a su biocompatibilidad ^[136]. Desde el descubrimiento de los materiales mesoporosos ordenados, la síntesis y las aplicaciones de los sólidos mesoporosos han recibido una especial atención debido a sus estructuras altamente ordenadas, a sus tamaños de poro grandes y a su elevada área superficial.

La baja solubilidad de los principios activos farmacéuticos es un problema creciente dentro de la industria farmacéutica y se está intentando solventar el problema. Los materiales inorgánicos mesoporosos representan una nueva vía muy prometedora para abordar el problema. De acuerdo con Web Science, si se introducen las palabras clave “mesoporous”, “drug” y “delivery”, aparecen más de 1400 artículos publicados hasta el 2011, siendo el primero en aparecer el de Vallet-Regí et al ^[130]. El problema más crítico que presentan estos materiales para su uso en la industria farmacéutica es en lo relativo al escalado y producción de los materiales, que hasta el momento tienen unos costes muy elevados ya que sólo se sintetizan a nivel de laboratorio.

Gracias a la estructura mesoporosa estable que presentan y a propiedades superficiales bien definidas, los materiales mesoporosos parecen ideales para la encapsulación de principios activos, proteínas, enzimas y otras moléculas de interés biológico. En los últimos tiempos el uso de los materiales mesoporosos para albergar y liberar posteriormente las moléculas se ha incrementado ^[137]. Mediante impregnación se han atrapado en los mesoporos moléculas de diferente tamaño, y posteriormente se liberan mediante un mecanismo de difusión controlada.

La carga de los fármacos en los materiales mesoporosos se lleva a cabo mediante el método de inmersión en un solvente orgánico ^[138]. Esta técnica es la que se usa más habitualmente en la bibliografía y consiste en tres pasos: (1) inmersión de los

materiales mesoporosos en una solución concentrada del fármaco donde los poros se llenan mediante capilaridad; (2) difusión de las moléculas del fármaco en los mesoporos y su adsorción en las paredes de los poros; (3) recuperación del material mesoporoso de la solución.

Muchos factores afectan al grado de adsorción de las moléculas. La carga máxima, es decir, la relación entre la masa del fármaco y la masa total del fármaco cargado cuando los poros están totalmente llenos puede estimarse en base al volumen de poro del material mesoporoso y de su densidad. Como los materiales mesoporosos inorgánicos son más densos que las moléculas orgánicas es difícil encontrar ratios de adsorción superiores al 60 % en peso, que sólo se alcanzan en materiales con elevada porosidad.

El tamaño del poro es crucial para que la molécula pueda entrar dentro del mesoporo sin obstruirlo. La relación entre el diámetro del poro y el tamaño de la molécula debe ser mayor que uno y de manera deseable debería ser mayor que 3 para la utilización completa del área específica. Horcajada et al. ^[139] preparó sílica mesoporosa del tipo MCM-41 con diferentes diámetros de mesoporo, y observó que se adsorbieron más moléculas de ibuprofeno (tamaño de la molécula de 1,0 nm x 0,5 nm) en el material de diámetro 3,6 nm de mesoporo que en el de 2,5 nm. En la figura 1.15, en los mesoporos de 3,6 nm una monocapa de moléculas de ibuprofeno ocupa completamente la superficie del poro y aún queda espacio dentro del poro disponible para permitir la difusión libre de las moléculas del fármaco hacia zonas más internas. Cuando el diámetro del poro disminuye a 2,5 nm no hay tanto espacio para que entren las moléculas por consideraciones geométricas y el poro puede llegar a obturarse. Zhang et al. ^[140] estudiaron la capacidad de adsorción de la molécula de telmisartan en sílica mesoporosa observando que su adsorción se incrementaba sustancialmente al pasar de un diámetro de poro de 3,6 nm a 12,9 nm.

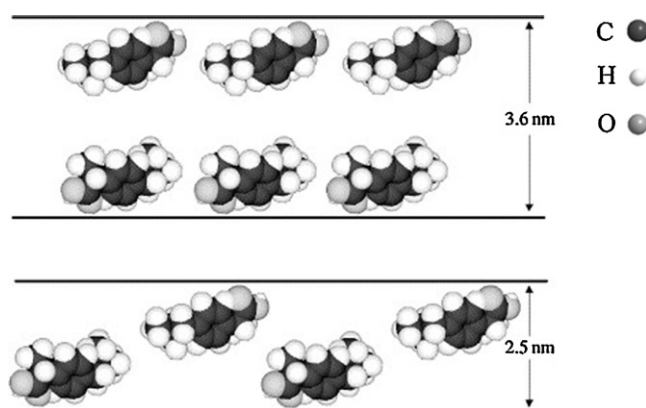


Figura 1. 15. Modelo de localización de las moléculas de ibuprofeno dentro de los canales de los poros del MCM-41 con diferentes diámetros de poro ^[140].

1.5.2.1. Efecto del área superficial y del volumen de poro.

Las moléculas se adsorben físicamente en la superficie de los materiales mesoporosos en forma tanto de monocapas como en multicapas. En el caso de la monocapa, la capacidad de adsorción se incrementa al incrementarse el área superficial. Pero el volumen del poro no tiene efecto alguno. Y en este caso, la monocapa de fármaco adsorbido se describe habitualmente mediante una isoterma de Langmuir. Por otro lado, si hay una fuerte interacción entre las moléculas del fármaco o si se usa una solución altamente concentrada del fármaco, las moléculas se adsorben en los mesoporos como multicapas debido al “physical trapping”. En este caso, tanto el área superficial como el volumen del poro pueden afectar a la capacidad de adsorción. Riikonen et al. ^[141] observaron que con elevadas cantidades de ibuprofeno la adsorción estaba correlacionada con el volumen del poro y no con el área superficial.

1.5.2.2. Efecto de la química de la superficie del material mesoporoso.

Las interacciones interfaciales entre la superficie de los materiales mesoporosos y las moléculas del fármaco son las fuerzas que determinarán la adsorción. Generalmente los mecanismos más comunes son la adsorción química y la física, las cuales vienen determinadas principalmente por la química de la superficie del material mesoporoso. Para los fármacos poco solubles la adsorción física es la más favorable. Los enlaces de puente de hidrógeno, y las interacciones electrostáticas e hidrofóbicas son las formas más representativas de la adsorción química entre molécula y material

mesoporoso. En los materiales mesoporosos sin funcionalizar, la superficie se encuentra cubierta por grupos OH y el puente de hidrógeno que forma con la molécula suele ser la principal interacción ^[142]. Después de la funcionalización se introducen interacciones electrostáticas e hidrofóbicas, las cuales incrementan o reducen la capacidad de adsorción. Se obtiene una buena adsorción de ibuprofeno (alrededor del 45 %) con la funcionalización con aminas usando el 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES). La interacción electrostática entre el grupo NH₂ y el COOH del ibuprofeno ha sido descrita como la responsable de la mejora de la adsorción.

1.5.2.3. Efecto del solvente.

La polaridad del disolvente puede tener un papel importante en la influencia de la adsorción del fármaco. Para la sílica mesoporosa no modificada, los puentes de hidrógeno prevalecen entre el fármaco y la superficie del material. Para disolventes muy polares, como el dimetil sulfóxido (DMSO), puede haber una adsorción competitiva, de manera que el fármaco interacciona con el disolvente y con el material, causando una menor adsorción en la superficie del material mesoporoso. El efecto del solvente ha sido estudiado sistemáticamente con el dimetilformaldehído (DMF), dimetilacetamida (DMA), DMS, etanol y hexano ^[143]. Apenas se adsorbió ibuprofeno en MCM-41 en DMA debido a su extrema polaridad. Pero en el hexano su capacidad de adsorción fue superior al 37 %.

La modificación orgánica de la sílica permite un control más preciso de las propiedades de la superficie, de manera que se afecta tanto a la adsorción del fármaco en el material como a su posterior liberación.

Los materiales de la familia SBA suelen tener un diámetro de poro mayor que los M41S. Doadrio et al. ^[144] estudiaron la liberación de la gentamicina usando estos materiales. Llevaron a cabo dos procedimientos para evaluar la liberación: usando el polvo calcinado y usando el polvo comprimido en un disco para simular una pastilla. No encontraron diferencias significativas ya que en ambos casos se liberaba alrededor del 60 % del fármaco adsorbido de manera rápida, y después se producía una liberación más lenta del resto. Vallet-regí et al. ^[145] observaron que la adsorción de la amoxicilina en la matriz porosa era fuertemente dependiente del tipo de disolvente,

del pH y de la concentración de amoxicilina utilizados, llegando a un óptimo del 24 % en peso, y que la liberación era más rápida cuando la sílica se hallaba en forma de polvo que en su forma de pastilla.

A pesar de esto, los materiales tipo SBA-15 sólo tienen grupos silanol en las paredes de los poros, y estos grupos silanol simplemente forman enlaces intramoleculares débiles de tipo puente de hidrógeno con los fármacos, similares a los de los materiales MCM41, de manera que no son suficientemente fuertes para sostener los fármacos y permitir una liberación lenta. Por eso la introducción de grupos funcionales en la superficie del material proporciona nuevas interacciones entre la molécula y la matriz que mejoran la liberación del fármaco. Song et al. ^[146] funcionalizaron los materiales SBA con aminas a través de un proceso post-síntesis de grafting. El ibuprofeno fue seleccionado como fármaco modelo y se cargó tanto en el material sin funcionalizar como en el material funcionalizado. Se confirmó que la liberación del ibuprofeno con el material funcionalizado post-síntesis era más lenta que la del material sin funcionalizar.

Andersson et al. ^[147] prepararon diferentes sílicas con diferentes estructuras de poros usando también el ibuprofeno como fármaco modelo. Establecieron que el grado de fármaco adsorbido en la matriz depende tanto del área superficial del material como del diámetro de los poros, al igual que el proceso de liberación que está controlado principalmente por el proceso de difusión, aunque las diferentes estructuras que conectan los poros y su geometría puede modificar el grado de liberación de la molécula.

1.6. Tensioactivos.

1.6.1. Generalidades.

Las principales plantillas orgánicas usadas para la síntesis de materiales mesoestructurados híbridos o sólidos mesoporosos son los tensioactivos aunque también existen plantillas de tipo poliméricas.

Los tensioactivos son sustancias anfifílicas, es decir, la molécula está formada por dos partes claramente diferenciadas. Una parte es la cabeza polar o hidrofílica, que tiene una gran afinidad por las sustancias polares como el agua. Y por otro lado está

formada por la cola lipofílica que se ve atraída por las sustancias apolares (figura 1.16).

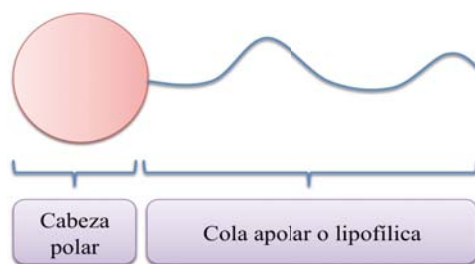


Figura 1. 16. Estructura de los tensioactivos.

Las estructuras de las moléculas de tensioactivo (hidrofílica y lipofílica) son responsables de su tendencia a concentrarse en la interfase, y por lo tanto a reducir la energía libre interfacial de los sistemas en los cuales se encuentran. Cuando la concentración del tensioactivo se va incrementando en la solución, la cantidad que se adsorbe en la interfase aire-solución se incrementa hasta que la interfase queda llena y llega un momento en que los tensioactivos se asocian en micelas, de manera que adoptan la disposición de menor energía reduciendo el contacto de las cadenas lipofílicas con la solución (fig 1.17). Esta concentración en la cual se comienzan a formar micelas (agregados moleculares de los tensioactivos) se conoce como concentración crítica micelar (cmc).

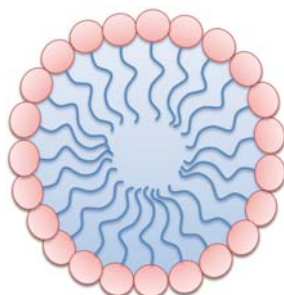


Figura 1. 17. Representación de una micela.

Los tensioactivos pueden clasificarse como catiónicos, aniónicos, no iónicos y anfóteros (tabla 1.3). Hasta ahora, los tensioactivos anfóteros han sido usados en muy pocas síntesis ^[148-149].

Tensioactivos	Descripción	Ejemplo
Catiónicos	Los grupos hidrofílicos se disocian en medio acuoso dando lugar a un catión que confiere sus características a la superficie	Aminas etoxiladas Alquil aminas Alquil imidazolininas
Aniónicos	Los grupos hidrofílicos se disocian en medio acuoso dando lugar a un anión que confiere sus características a la superficie	Ácidos carboxílicos (y sus sales) Ésteres del ácido fosfórico (y sus sales) Ácidos sulfónicos (y sus sales)
No iónicos	No se disocian en iones. Se hidratan en medio acuoso	Éteres Ésteres Óxidos de aminas
Anfóteros	La parte hidrofílica está formada por dos grupos funcionales diferentes, uno con propiedades aniónicas y otro con propiedades catiónicas	Alquilbetaínas

Tabla 1. 3. Clasificación de los tensioactivos.

Los tensioactivos catiónicos tienen una excelente solubilidad y altas temperaturas de concentraciones críticas micelares ya que esto depende de la cabeza hidrofílica y, sobre todo de la cadena hidrofóbica, y pueden ser usados en medios ácidos o básicos. Su problema suele ser su toxicidad y su elevado coste económico. Los tensioactivos aniónicos deben ser usados como plantillas con la ayuda de aminosilanos o aminosilanos cuaternarios como el 3-aminopropiltrimetoxisilano (APS) de manera que la síntesis se complica al añadir otro reactivo. Los tensioactivos no iónicos están disponibles en una amplia variedad de estructuras químicas y por eso son muy usados como plantillas en las síntesis de materiales mesoestructurados. Además tienen un precio relativamente bajo, no son tóxicos, suelen ser biodegradables, son la clase de tensioactivos más pequeños, y generalmente son estables en ácidos y en bases. Además, la autoagregación de los tensioactivos no iónicos produce mesofases con diferentes geometrías. Se están convirtiendo en los tensioactivos más usados en la síntesis de estos materiales. Otros tensioactivos muy utilizados son los poli(óxido de etileno)-b-poli(óxido de propileno)-b-poli (óxido de etileno) (PEO-PPO-PEO) copolímeros de tres bloques como plantillas para medios ácidos^[31-32].

1.6.2. Copolímeros.

Los copolímeros utilizados como tensioactivos para la síntesis de materiales mesoporosos son moléculas con una conformación lineal ^[150] donde dos bloques frecuentemente incompatibles se obtienen de diferentes monómeros que son unidos covalentemente. Es posible preparar polímeros de dibloque (A-B), tribloque (A-B-A) y un multibloque como se muestra en la figura 1.18)

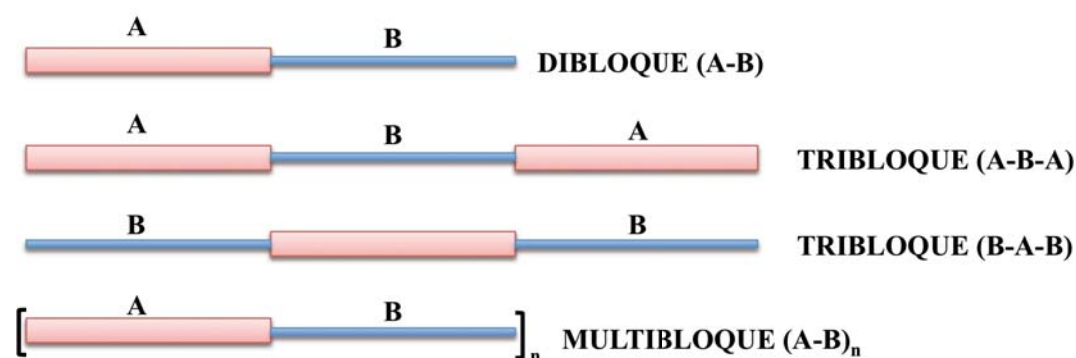


Figura 1. 18. Representación esquemática de los diferentes tipos de bloques de copolímeros ^[150].

Los copolímeros frecuentemente consisten en bloques que son compatibles al agua o al aceite y por lo tanto puede formar micelas en solución.

Los copolímeros tribloque ^[151] de *poli(óxido de etileno)*(PEO) y *poli(óxido de propileno)*(PPO), PEO-PPO-PEO, son polímeros conocidos por los nombres de Pluronic, Polxamers o Synperonics.

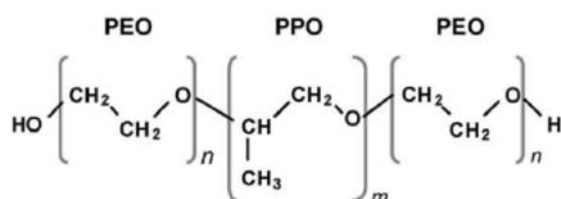


Figura 1. 19. Estructura química de un copolímero de tribloque ^[152]. Bloque PPO hidrofóbico y bloque PEO hidrofílico.

La micela consiste en un centro de bloques hidrofóbicos PPO principalmente con un bajo contenido en agua rodeada por una corona de agua de bloques PEO.

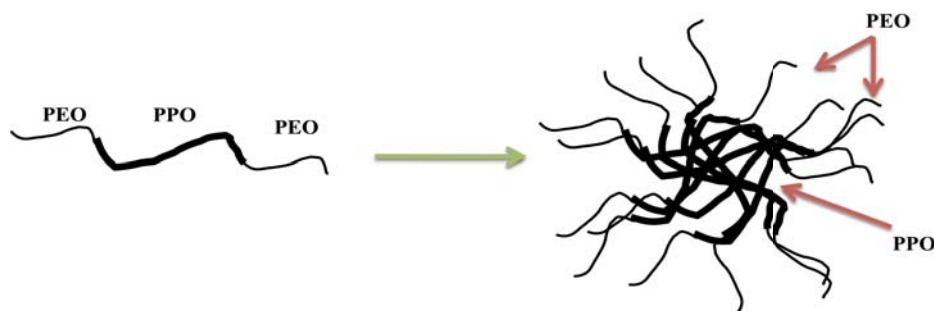


Figura 1. 20. Representación esquemática de la micela de copolímero de tres bloques.

Estos tensioactivos han proporcionado síntesis relativamente sencillas y reproducibles dando lugar a familias de materiales mesoporosos de sílica con diferentes simetrías y conectividades bien definidas entre los poros.

La estructura es consecuencia de la combinación de efectos estéricos y de fuerzas repulsivas, dando lugar a diferentes resultados según se esté en un medio puro o multicomponente. En particular, en un medio líquido, la presencia de componentes con una fuerte anisotropía puede inducir a la organización en una escala nano o micrométrica, en forma de agregados nanométricos (micelas), capas extendidas (membranas) o bicapas conteniendo el solvente (liposomas). Las moléculas anfifílicas o tensioactivos, que poseen una cabeza polar y una cola no polar, tienden a agregarse en solventes donde uno de estos dominios es insoluble. Esta situación fuerza a la molécula anfifílica a adoptar una situación de compromiso, donde desde el punto de vista energético, se forma el agregado. Más allá de la concentración micelar crítica (cmc), las moléculas anfifílicas forman micelas de marcado carácter polar o no polar según sea el medio.

La combinación de la geometría molecular e intermolecular (puentes de hidrógeno, finteracciones electrostáticas, etc.) conduce a que se autoagreguen en sistemas coloidales presentando diferentes microestructuras: esféricas, cilíndricas o laminares. La arquitectura final de los materiales (“la manera en que las fases coexistentes se disponen en el espacio” ^[153] recae directamente en la naturaleza de las moléculas de tensioactivo, esto quiere decir, en la morfología de los agregados micelares y en las interacciones en la interfase inorgánica-orgánica (interacciones solvente-micela). Por eso, el conocimiento de la geometría de la cabeza polar y de la carga del tensioactivo son esenciales.

1.6.2. Influencia de la geometría del tensioactivo. Micelas y cristales líquidos.

A partir de la cmc todas las moléculas de tensioactivo que se vayan añadiendo formarán micelas de mayor tamaño o se incrementará el número de micelas existentes. Esto conlleva una mayor interacción entre las micelas y disminuye el grado de movilidad llegando a crear, para algunos tensioactivos y a partir de una determinada concentración, un ordenamiento en el espacio, formándose los cristales líquidos. Las cadenas hidrocarbonadas y el agua que está en contacto con los grupos hidrofílicos mantienen un comportamiento semilíquido, pero los agregados de tensioactivos están ordenados. Los cristales líquidos tienen un grado de orden mayor que las soluciones micelares y que los líquidos en general. A estos cristales se les llama también mesofases.

Los agregados micelares se pueden organizar de acuerdo a diferentes formas (esféricas, hexagonales, laminares,...) permitiendo la coexistencia de dos fases incompatibles. Algunas estructuras micelares típicas se presentan en la figura 1.21.

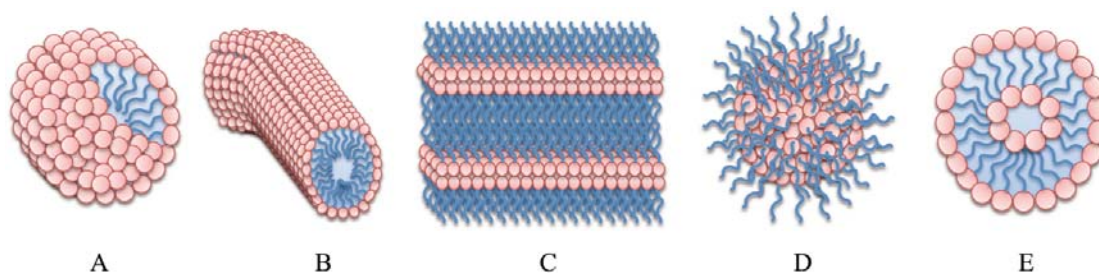


Figura 1. 21. Principales formas de los agregados micelares: (A) esférica, (B) cilíndrica o hexagonal, (C) laminar, (D) esférica inversa y (E) liposoma.

A medida que se incrementa la concentración de tensioactivo en la solución acuosa, pueden aparecer diferentes fases, siguiendo siempre el mismo orden: esférica “directa”, hexagonal “directa”, laminar, hexagonal “inversa” y esférica “inversa”. Este orden corresponde a la variación de la curvatura de la interfase.

A diferencia de los líquidos ordinarios, en los cristales líquidos las moléculas que los forman se disponen de manera relativamente ordenada. La IUPAC ^[154] define el estado líquido cristalino como un estado mesomórfico que posee un orden de largo alcance en lo que respecta a la orientación molecular y un orden parcial, o bien desorden, en lo referente a la posición de las moléculas. Para la IUPAC, un estado mesomórfico es un estado de la materia en el cual el grado de orden molecular es

intermedio entre el perfectamente ordenado en tres dimensiones y de largo alcance en cuanto a orientación y posición que se encuentra en los sólidos cristalinos y la ausencia de un orden de largo alcance que se encuentra en los líquidos isotrópicos, gases y sólidos amorfos. Las fases líquido-cristalinas se clasifican en dos grandes grupos: termotrópicas y liotrópicas ^[155-157].

Los cristales líquidos termotrópicos (del griego *thérme*, calor y *trópe*, cambio) se forman al calentar ciertos sólidos a una temperatura característica para cada sustancia. A otra temperatura, mayor y definida, desaparece el orden a nivel molecular y el sistema presenta características de un líquido ordinario. A esta categoría pertenece el primer cristal líquido identificado como tal por el físico alemán Otto Lehman, quien observó este estado de la materia en el benzoato de colesterilo calentado entre 145,5 y 178,8 °C ^[158].

Los cristales líquidos liotrópicos, en cambio, se presentan en un cierto intervalo de temperatura cuando algunas sustancias se dispersan en un líquido. Para una temperatura fija, este tipo de cristal aparece en un intervalo de concentraciones. El nombre deriva del latín, *lyo*, que significa desleír. Los sistemas liotrópicos más comunes están constituidos por dispersiones de tensioactivos en agua. También pueden formar parte de las fases liotrópicas otras sustancias anfifílicas, tales como ácidos grasos y esteroides, además de aminas y alcoholes de cadena larga, cuyas moléculas se mantienen unidas a las del tensioactivo por fuerzas intermoleculares de Van der Waals y uniones de puente de hidrógeno.

Las fases liotrópicas que se presentan con mayor frecuencia son la laminar, las hexagonales normal e inversa y las cúbicas.

Se han propuesto diferentes modelos para explicar estos hechos observados experimentalmente. Los principales parámetros que se tienen en cuenta son (1) las interacciones hidrofóbicas entre las cadenas orgánicas, (2) las restricciones geométricas debido al empaquetamiento molecular, (3) el intercambio de moléculas entre los agregados, (4) la entalpía y la entropía del empaquetamiento, y (5) la repulsión electrostática entre las cabezas polares.

Un modelo relativamente simple es el propuesto por Israelachvili et al. ^[159-160] basado en consideraciones geométricas. Dicho modelo explica y predice la autoagregación resultante según el tensioactivo. Estas consideraciones geométricas recaen en la relación de la superficie de la cabeza polar con el volumen hidrofóbico. Las moléculas anfifílicas se modelan como un fragmento cónico (la parte hidrofóbica)

adjuntado a una cabeza (hidrofílica) esférica. Pueden darse dos formas posibles (figura 1.22): el cono directo o el cono invertido.

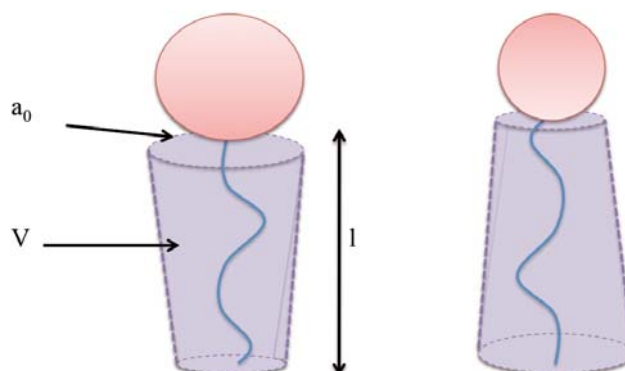


Figura 1. 22. Representación esquemática de las moléculas anfifílicas adoptando la forma de cono (izquierda) o cono invertido (derecha).

El impedimento estérico de la cadena hidrofóbica se caracteriza por la relación v/l , donde v es el volumen de la cadena y l es su longitud; en el caso de la cabeza polar, su contribución viene dada por su superficie efectiva, a_0 . Para asegurar que la cadena hidrofóbica fluya $l < l_c$, donde l_c es la longitud total de la cadena extendida; l_c y v pueden ser estimados fácilmente por el número de átomos de carbono que haya en la cadena, n .

$$l_c = 0,15 + 0,1265 \cdot n_c \quad \text{Ec 1. 3}$$

$$v = 0,0272 + 0,0270 \cdot n_c \quad \text{Ec 1. 4}$$

El valor del parámetro de empaquetamiento crítico, g , proporciona la condición crítica para la formación de micelas y puede ser calculado mediante la expresión:

$$g = v/l_c a_0 \quad \text{Ec 1. 5}$$

Si se calcula el cociente entre v y l_c para una cadena hidrocarbonada se obtiene un valor muy próximo a $0,21 \text{ nm}^2$, que es prácticamente independiente de su largo. De acuerdo con este resultado, el parámetro de empaquetamiento crítico dependería idealmente únicamente del valor del área óptima disponible para la zona polar y sería independiente de las características de la cadena hidrocarbonada. Sin embargo, Nagarajan ^[161] demostró que en el caso de las micelas esféricas formadas por sustancias no iónicas, la cadena hidrocarbonada influye en la fuerza iónica y por lo tanto modifica el área óptima y el parámetro de empaquetamiento crítico.

Los modelos que permiten describir los distintos tipos de cristales liotrópicos

consisten en cuerpos geométricos distribuidos regularmente, tales como esferas con un empaquetamiento cúbico (fases cúbicas micelares), cilindros paralelos con un ordenamiento hexagonal (fases hexagonal y hexagonal inversa) y prismas rectos paralelos entre sí (fase laminar). El valor que adopta el parámetro de empaquetamiento crítico en cada tipo de estructura de cristal líquido se obtiene igualando los volúmenes y las áreas de cada uno de los cuerpos geométricos con los que se representan en los modelos con, respectivamente, los productos $N \cdot v$ y $N \cdot a_0$, donde N es la cantidad de cadenas hidrocarburos contenidas en cada uno de esos cuerpos (tabla 1.4).

Fase liotrópica	Cuerpo con que se representa	Volumen del cuerpo	Área	Parámetro crítico de empaquetamiento
Cúbica micelar	Esfera de radio l_c	$N \cdot v = \frac{4}{3} \pi \cdot l_0^3$	$N \cdot a_0 = 4 \pi \cdot l_0^3$	$\frac{1}{3}$
Hexagonal	Cilindro de radio l_c y largo L	$N \cdot v = \pi \cdot l_0^2 \cdot L$	$N \cdot a_0 = 2 \cdot \pi \cdot l_0 \cdot L$	$\frac{1}{2}$
Laminar	Prisma recto de alto $2l_c$ y base de área S	$N \cdot v = 2 \cdot S \cdot l_0$	$N \cdot a_0 = 2 \cdot S$	1
Hexagonal inversa	Cilindro hueco de radio interno r_a y espesor l_c	$N \cdot v = \pi[(l_0 + r_a)^2 - r_a^2] \cdot L$	$N \cdot a_0 = 2 \cdot \pi \cdot r_a \cdot L$	$1 + \frac{l_0}{2r_a}$
Cúbica micelar	Esfera hueca de radio interno r_a	$N \cdot v = \frac{4}{3} \pi[(l_0 + r_a)^3 - r_a^3]$	$N \cdot a_0 = 4 \cdot \pi \cdot ar_a^2$	$1 + \frac{l_0}{r_a} + \frac{l_0^2}{2r_a^2}$

Tabla 1. 4. Estructuras micelares dependiendo del parámetro de empaquetamiento.

En la fase cúbica micelar y en las micelas esféricas, el volumen disponible para la parte lipofílica de la molécula de la sustancia anfifílica, v , se puede obtener despejándolo de la expresión que define al parámetro crítico de empaquetamiento: ese volumen coincide con el de un cono cuya base tiene un área a_0 y una altura l_0 ,

$$p = \frac{v}{a_0 l_0} = \frac{1}{3} \quad \text{Ec 1. 6}$$

$$v = \frac{1}{3} a_0 l_0 \quad \text{Ec 1. 7}$$

En la fase laminar, el volumen v coincide con la de un cilindro de altura l_0 cuya base tiene un área a_0 ,

$$v = a_0 l_c \quad \text{Ec 1. 8}$$

La fase laminar $L\alpha$ consiste en bicapas de moléculas de una sustancia anfifílica separadas entre sí por capas de agua (figura 1.23). Esta fase cristalina se caracteriza por su relativa fluidez, a pesar de poseer una elevada proporción de tensioactivo. Posee un único eje óptico (dirección a la cual no presenta birrefringencia), que es paralelo a las capas ^[162-164]. La fase laminar aparece en la interfase de las emulsiones ^[165-167] cuanto mayores son las características líquido-cristalinas de una emulsión, mayor es su estabilidad, ya que de esta forma se mantienen separadas entre sí las gotas que constituyen la fase dispersa.

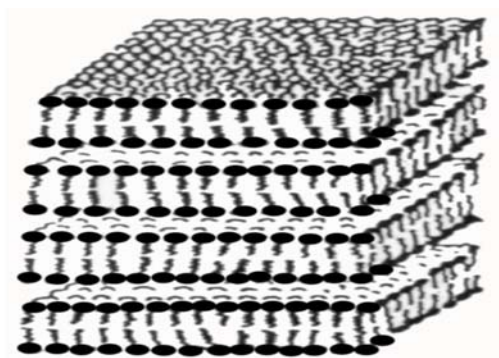


Figura 1. 23. Estructura del cristal líquido laminar ^[157].

Los parámetros críticos de empaquetamiento de las fases cúbicas y micelar laminar también se pueden obtener a partir de la expresión que permite calcular el volumen de un cono truncado cuyo radios mayor y menor son, respectivamente, r_0 y r :

$$v = \frac{\pi \cdot l_0}{3} (r_0^2 + r \cdot r_0 + r^2) = \frac{l_0}{3} (\pi \cdot r_0^2 + \pi \cdot r \cdot r_0 + \pi \cdot r^2) \quad \text{Ec 1. 9}$$

Como el parámetro crítico de empaquetamiento para una molécula lipofílica ocupa un volumen con forma de cono truncado es igual a:

$$p = \frac{1}{3} \left(1 + \frac{r}{r_0} + \frac{r^2}{r_0^2} \right) \quad \text{Ec 1. 10}$$

Si la forma es cónica, $r=0$ y $p=1/3$, y si es cilíndrica, $r=r_0$ y $p=1$,

Las fases cúbicas poseen una viscosidad muy elevada y no presentan birrefringencia. Existen dos familias de fases cúbicas: micelares y bicontinuas (figura 1.24). Las fases bicontinuas están basadas en superficies mínimas periódicas, mientras que las micelares en acomodamientos complejos o agregados discretos. Ambos tipos de fases cúbicas pueden ser normales (O/W) o inversas (W/O). Desde el punto de vista matemático, las fases cúbicas bicontinuas derivan de ciertas superficies mínimas, a las que se designan como G, D y P. La fase cúbica bicontinua más estable es la denominada Ia3d o Q^{230} , en la cual la superficie mínima es la del tipo G (giroide) [168]. Las otras mesofases bicontinuas son Im3m (Q^{229}) y Pn3m (Q^{224}), que derivan respectivamente, de las superficies mínimas de los tipos P y D [169].

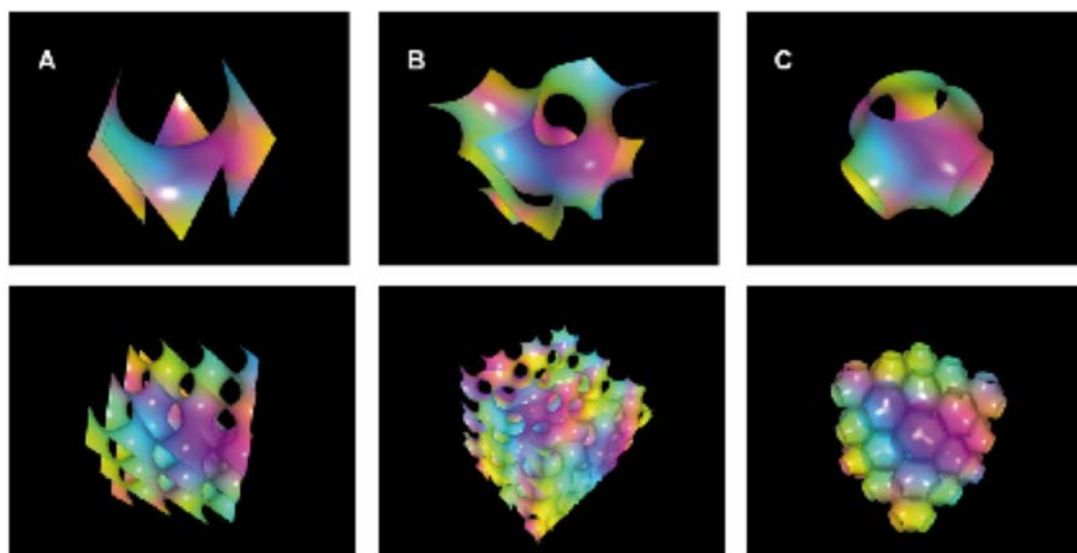


Figura 1. 24. Estructura de las fases bicontinuas basadas en las superficies mínimas (A) diamante, (B) giroide y (C) primitiva. Las imágenes de arriba muestran una celda unitaria y las de abajo las celdas extendidas periódicamente en el espacio [170].

Existen dos tipos de fases hexagonales (figura 1.25): la hexagonal normal (H_I) y la hexagonal inversa (H_{II}). La fase hexagonal normal está constituida por micelas cilíndricas dispuestas en una red bidimensional hexagonal y el agua forma una fase continua que llena el espacio entre los cilindros [171].

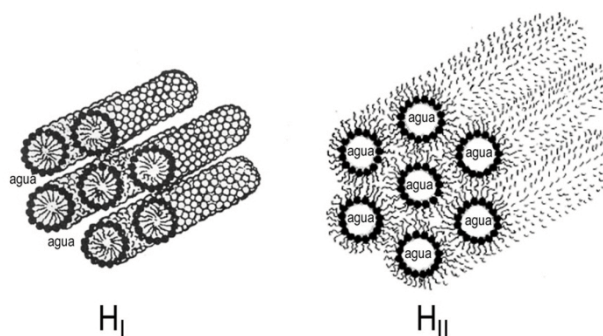


Figura 1. 25. Estructura de la fase hexagonal (H_I) y hexagonal inversa (H_2) ^[157].

Los cristales líquidos pertenecientes a esta categoría se caracterizan por no fluir bajo la acción de la gravedad, pero sí si se les somete a un esfuerzo de cizalla suficientemente grande. A pesar de su alta viscosidad, contienen una proporción de tensioactivo menor que la fase laminar.

La fase hexagonal inversa posee núcleos de agua rodeados por los grupos polares de las moléculas o iones de las sustancias anfifílicas, con el volumen restante ocupado completamente por las cadenas hidrocarbonadas que presentan una conformación similar a las de los alcanos líquidos. Esta fase es muy común en fosfolípidos.

En la fase hexagonal, el parámetro crítico de empaquetamiento es igual a $\frac{1}{2}$, intermedio entre los correspondientes a moléculas en las que las zonas lipofílicas ocupan espacios con formas cónicas y cilíndricas. Por lo tanto, la forma de esa zona para la fase hexagonal es la de un cono truncado.

$$p = \frac{1}{3} \left(1 + \frac{r}{r_0} + \frac{r^2}{r_0^2} \right) = \frac{1}{2}$$

Ec 1. 11

De la igualdad anterior se llega a:

$$\left(\frac{r}{r_0} \right)^2 + \frac{r}{r_0} - \frac{1}{2} = 0$$

Ec 1. 12

Resolviendo, se tiene que la relación entre los radios menor y mayor del cono que corresponde a un parámetro crítico de empaquetamiento igual a $\frac{1}{2}$ es igual a:

$$\frac{r}{r_0} = \frac{\sqrt{3} - 1}{2} = 0,366$$

Ec 1. 13

O bien la relación entre áreas es:

$$\frac{a}{a_0} = 1 - \frac{\sqrt{3}}{2} = 0,133 \quad \text{Ec 1. 14}$$

Como se indica en la tabla 1.4, en la fase hexagonal inversa, el parámetro crítico de empaquetamiento es igual a:

$$p = 1 + \frac{l_0}{2r_a} \quad \text{Ec 1. 15}$$

Si se iguala con el valor obtenido para el parámetro crítico de empaquetamiento que corresponde a un espacio ocupado por la zona lipofílica con forma de cono truncado, se llega a la siguiente ecuación:

$$\left(\frac{r}{r_0}\right)^2 + \frac{r}{r_0} - \left(2 + \frac{3l_0}{2r_a}\right) = 0 \quad \text{Ec 1. 16}$$

Al resolver la ecuación anterior se demuestra que para r_0 , el radio de la base del cono cuya área es la disponible para la parte hidrofílica, es menor que r ,

$$\frac{r}{r_0} = \frac{-1 + \sqrt{9 + \frac{6l_0}{r_a}}}{2} > 1 \quad \text{Ec 1. 17}$$

Procediendo en forma similar, se llega a que en una fase cúbica formada por micelas inveras el volumen disponible para la zona lipofílica tiene la forma de un cono truncado en el cual el radio menor corresponde a la base cuya área es la disponible para la parte hidrofílica. La ecuación que se obtiene es:

$$\left(\frac{r}{r_0}\right)^2 + \frac{r}{r_0} - \left(2 + \frac{3l_0}{r_a} + \frac{l_0^2}{r_a^2}\right) = 0 \quad \text{Ec 1. 18}$$

La resolución de la ecuación anterior conduce a:

$$\frac{r}{r_a} = \frac{\sqrt{9 + \frac{12l_0}{r_a} + \frac{4l_0^2}{r_a^2}}}{2} > 1 \quad \text{Ec 1. 19}$$

Cada una de las fases líquido-cristalinas está caracterizada, además de por el

parámetro crítico de empaquetamiento, por las curvaturas media y gaussiana ^[172]. La curvatura media en un punto de una superficie se define de la siguiente manera

$$H = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \frac{c_1 + c_2}{2} \quad \text{Ec 1. 20}$$

donde R_1 y R_2 son los radios de curvatura máximo y mínimo en dos direcciones perpendiculares entre sí (figura 1.26). Las inversas de esos radios son las curvaturas principales (c_1 y c_2). La curvatura es una magnitud vectorial y, por lo tanto, posee un signo, positivo o negativo, que se fija arbitrariamente. En el caso de agregados de sustancias anfifílicas, el valor positivo se obtiene cuando la parte hidrofílica forma una superficie convexa al ser observada desde la zona lipofílica, mientras que si la zona es cóncava, el signo es negativo.

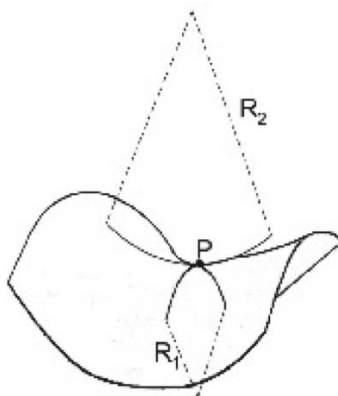


Figura 1. 26. Representación de la curvatura media en un punto de la superficie.

La curvatura de Gauss (K) está dada por la siguiente expresión:

$$K = \frac{1}{R_1 R_2} \quad \text{Ec 1. 21}$$

Es una bicapa plana, como las que constituyen la fase laminar, los dos radios de curvatura son infinitamente grandes y tanto la curvatura media como la gaussiana son iguales a cero.

En el caso de los cilindros que forman la fase hexagonal, un radio de curvatura es el del cilindro (r) mientras que el otro es infinitamente grande. Por lo tanto, en esta fase, la curvatura media es igual a $1/2r$, mientras que la de Gauss es nula. Para las esferas de la fase líquida micelar los dos radios de curvatura son iguales al radio r de la esfera. Por lo tanto, la curvatura media es igual a $1/r$ y la gaussiana $1/r^2$. En cuanto a

las fases inversas, la curvatura media tiene signo negativo.

La curvatura media está relacionada con la energía requerida para curvar la película de sustancia anfifílica. La mínima entalpía libre le corresponde a una curvatura media que se simboliza como H_0 .

En 1976, L.E. Scriven ^[173] propuso que las fases liotrópicas cúbicas no micelares podrían estar formadas por estructuras bicontinuas. Este tipo de ordenamiento consiste de una bicapa continua que adopta en el espacio formas geométricas que poseen en todos los puntos de su superficie una curvatura media igual a cero y una curvatura gaussiana negativa. A este tipo de superficies se les denomina superficies mínimas.

En su trabajo Israelachvili ^[159] demostraron que el parámetro crítico de empaquetamiento está relacionado con la curvatura media y la gaussiana mediante la siguiente ecuación:

$$p = 1 - l_0 H + \frac{l_0^2}{3} K$$

Ec 1. 22

En las superficies esféricas $H=1/l_0$ y $K=1/l_0^2$, de donde $p=1/3$. En las superficies cilíndicas $H=1/2l_0$ y $K=0$ y, por lo tanto, $p=1/2$, mientras que en las planas, como sucede en la fase laminar, ambas curvaturas son iguales a cero y $p=1$.

1.6.3. Balance HLB ^[174].

Debido a que el tensioactivo es el agente estabilizante de la emulsión es de gran importancia saber cuáles son las propiedades de cada tensioactivo para escoger el tensioactivo adecuado según el tipo de emulsión que se quiere preparar.

Cuando los tensioactivos se utilizan para estabilizar las emulsiones se llaman emulsionantes. Por lo tanto, el emulsionante deberá ser lo más soluble posible en la fase continua y no tan soluble en la fase dispersa.

En 1949 Griffin et al. propusieron el número HLB (balance hidrofílico-lipofílico) para clasificar los tensioactivos según las propiedades de la parte polar y apolar de la molécula. Este número adimensional viene dado por la siguiente fórmula:

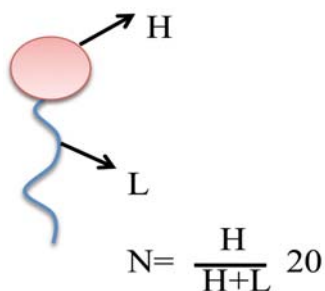


Figura 1. 27. Balance HLB.

Donde H es el peso molecular de la parte hidrofílica de la molécula y L el peso molecular de la parte lipofílica. El valor máximo de este número será 20 para los tensioactivos muy hidrofílicos y tendrá un valor muy pequeño para los tensioactivos muy lipofílicos. El balance hidrofílico-lipofílico suele emplearse para clasificar los tensioactivos no iónicos. A continuación se muestra una tabla con las aplicaciones más comunes de los tensioactivos según su N_{HLB} .

N_{HLB}	Aplicación
3-6	Emulsionante
7-9	Agente humectante
8-18	Emulsionante O/W
13-15	Detergente
15-18	Solubilizante

Tabla 1. 5. Aplicaciones de los tensioactivos según su N_{HLB} .

1.7. Emulsiones.

Una definición sencilla de una emulsión es “Una dispersión de un líquido (fase dispersa) en forma de gotas en el seno de otro líquido (fase continua) con el que no es miscible”. El área interfazial entre los dos líquidos inmiscibles es ocupada por moléculas de tensioactivo. El uso del tensioactivo permite disminuir la tensión interfacial entre los líquidos lo cual retarda la separación de fases. Las emulsiones se clasifican según la naturaleza de las fases involucradas en directas, inversas o múltiples.

- Emulsiones directas. - Son aquéllas en las que la fase dispersa es una sustancia lipofílica o aceite y la fase continua es una sustancia hidrofílica, normalmente agua o una solución acuosa. También suelen llamarse emulsiones oil-in-water (emulsiones O/W).
- Emulsiones inversas.- Las emulsiones inversas por el contrario son aquéllas en las que la fase dispersa es una sustancia hidrofílica y la fase continua es lipofílica. Estas emulsiones suelen denominarse con la abreviatura W/O (water-in-oil)
- Emulsiones múltiples.- Se caracterizan porque las gotas de la fase dispersa, contienen a su vez gotas que son inmiscibles con la gota que las contiene y que son miscibles con la fase continua. Existen las emulsiones aceite/agua/aceite denominadas $O_1/W/O_2$, o las emulsiones agua/aceite/agua, denominadas como $W_1/O/W_2$.

A continuación se muestra un esquema de los tipos de emulsiones según la naturaleza de las fases.

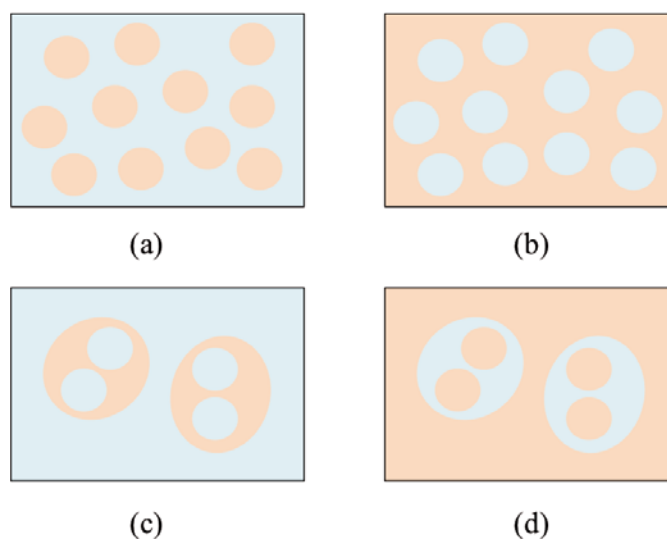


Figura 1. 28. Representaciones esquemáticas de diferentes tipos de emulsiones: (a) emulsión OW, (b) emulsión (W/O), (c) emulsión ($W_1/O/W_2$) y (d) emulsión $O_1/W/O_2$.

Las emulsiones también se pueden clasificar según la fracción de volumen de fase dispersa tal y como se muestra en el siguiente esquema.

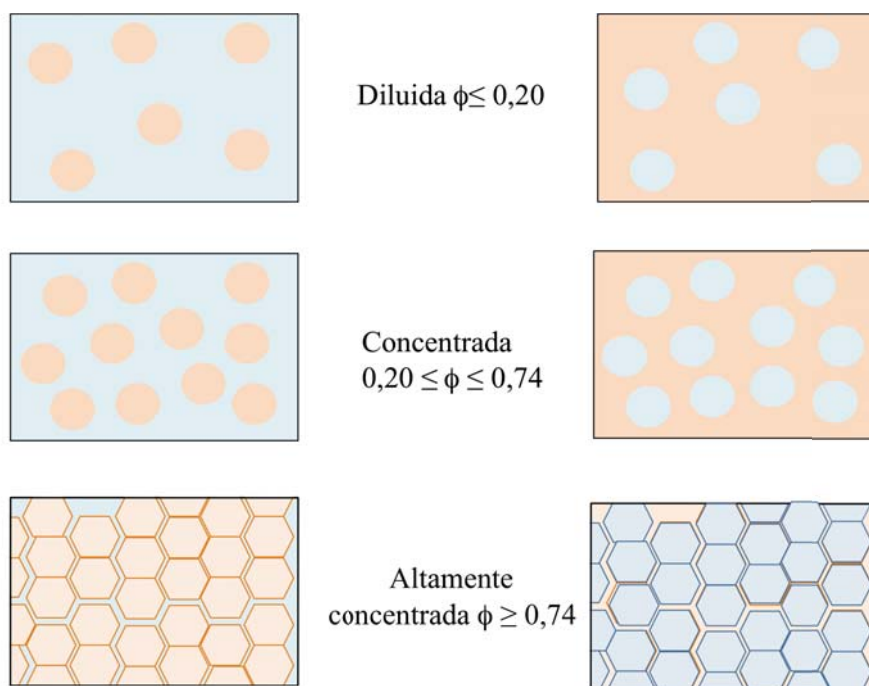


Figura 1. 29. Clasificación de las emulsiones según el volumen de la fase dispersa.

Las emulsiones altamente concentradas, también denominadas “high internal phase ratio emulsions” (HIPRE) ^[175-177], geles hidrocarbonatos ^[178], emulsiones gel ^[179] espumas bilíquidas ^[180-183], se caracterizan por un volumen de fase dispersa (ϕ) mayor que ϕ_{\max} (donde las gotas de la emulsión justo se tocan las unas con las otras y corresponde al máximo empaquetamiento uniforme e indeformable de gotas monodispersas). Para esferas monodispersas poliédricas ϕ_{\max} es 0.7405. Para ϕ mayor a ϕ_{\max} estas gotas dejan de ser esféricas y se deforman según se muestra en la figura 1.29, convirtiéndose en poliédricas, separadas únicamente por una fina capa de fase continua ^{[175] [184]}.

1.7.1. Estabilidad de las emulsiones.

Las emulsiones son sistemas termodinámicamente inestables pero pueden ser cinéticamente más o menos estables, por eso tienden en un tiempo más o menos largo a la separación de fases para alcanzar un estado de mínima energía, el equilibrio termodinámico. Este proceso puede ser muy rápido o muy lento según el sistema y culmina con la separación de las fases que forman la emulsión (figura 1.30). Se han

descrito cuatro mecanismos de desestabilización de las emulsiones. Cada emulsión se puede romper a través de uno o más mecanismos. En la figura siguiente se muestran esquemáticamente los distintos mecanismos de desestabilización de las emulsiones.

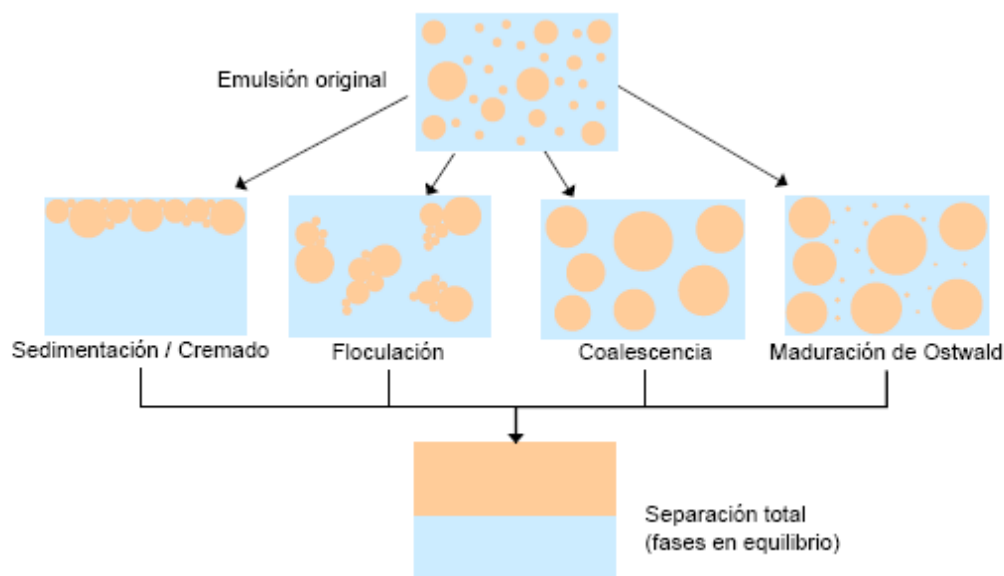


Figura 1. 30. Esquema de los principales mecanismos de desestabilización de las emulsiones.

- **Sedimentación.-** La sedimentación es la consecuencia de la diferencia de densidad entre la fase dispersa y la fase continua. Debido a esta diferencia de densidades la fase menos densa tiende a localizarse en la parte superior del sistema. Es un proceso reversible, ya que con agitación se suele recuperar la emulsión.
- **Floculación.-** La floculación consiste en la agregación de gotas de una emulsión pero sin romper la interfaz de la gota. Como se puede ver en la figura 1.30 las gotas siguen manteniendo su identidad. Por tanto, también se trata de un proceso reversible.
- **Coalescencia.-** La coalescencia es un proceso irreversible mediante el cual dos o más gotas se unen para formar una nueva gota. En este caso sí que se ha perdido la identidad, rompiendo las gotas para formar una de mayor tamaño.
- **Maduración de Ostwald.-** Es un proceso de difusión molecular en el cual las gotas grandes crecen a expensas de las pequeñas, que van perdiendo volumen hasta que solamente quedan gotas de gran tamaño.

1.8. Diseño experimental ^[185].

El diseño experimental, también llamado diseño estadístico de experimentos (DEE), es una metodología basada en métodos matemáticos y estadísticos que tiene como objetivo ayudar al experimentador a:

1. Seleccionar la estrategia experimental óptima para obtener el máximo de información con la realización del mínimo número de experimentos posibles.
2. Evaluar los resultados obtenidos.

El diseño experimental se puede aplicar en numerosas situaciones. De forma general se aplica en sistemas donde se tienen una o más variables experimentales (y) que son dependientes o respuestas de otras llamadas variables independientes controlables o factores (x). Estas respuestas pueden verse afectadas no solamente por el valor de las variables independientes que controla el experimentador y sus interacciones sino también por variables ajenas a él.

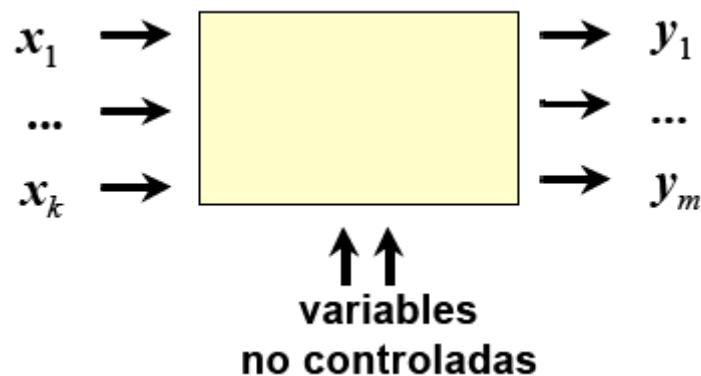


Figura 1. 31. Representación de un sistema: factores (x), respuestas (y).

La experimentación en sistemas como los descritos en la figura suele perseguir los siguientes objetivos:

- Determinar la influencia de los factores sobre las respuestas observadas. Cuál de los factores que influyen en el proceso es el más significativo, cómo interaccionan los factores entre ellos, etc.
- Optimización de respuestas.

- Determinación de la robustez del sistema, es decir, cómo afectan al proceso variaciones no controladas del valor de los factores sobre las variables respuesta.

En el presente trabajo se consideraron las siguientes etapas:

- Comprender el problema y definir el objetivo del diseño.
- Definir los factores que pueden influir en el proceso y el rango de valores que se va a estudiar.
- Planificar la experimentación, escogiendo el diseño experimental más adecuado al sistema.
- Realizar los experimentos según el diseño experimental escogido.
- Interpretar los resultados.

1.8.1. Diseño central compuesto (CCD).

Los diseños de superficie nos sirven para describir aquellos sistemas que siguen un comportamiento no lineal, obteniéndose modelos matemáticos de orden superior a uno. Estos modelos describen la dependencia de la respuesta de salida en función de las variables estudiadas y se utilizan para describir y determinar las condiciones óptimas de un sistema.

El diseño central compuesto es un tipo de diseño de superficie que se aplica a las etapas de modelización y optimización de un proceso. El número total de experimentos a realizar es la suma de un diseño factorial completo, 2^k , un punto central que se replica un número determinado de veces y un diseño axial o estrella que permite la estimación de la curvatura. Si la distancia desde el punto central a un punto del diseño factorial completo o fraccionado es a ± 1 unidades para cada variable, la distancia desde el punto central a un punto del diseño estrella corresponde a $\pm\delta$ en un diseño central compuesto de tres variables. En la siguiente figura se muestra un dominio experimental correspondiente a un diseño central compuesto de tres variables que corresponde al utilizado en el presente trabajo.

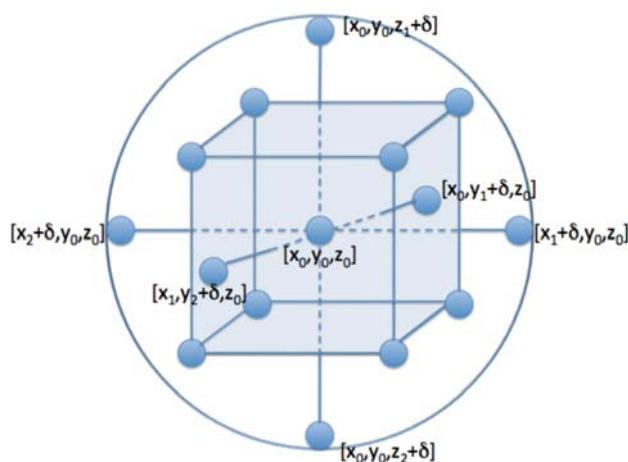


Figura 1. 32. Dominio experimental de un diseño cntral compuesto de tres variables.

A partir de los apartados expuestos hasta el momento se puede deducir que a pesar de que los mecanismos de síntesis están bien estudiados es interesante el estudio de la preparación de los materiales y la influencia de las variables de composición y preparación. Para ello se utilizarán los conocimientos explicados a lo largo de la introducción con el fin de alcanzar los objetivos especificados en este trabajo.

2. OBJETIVOS

Como se ha descrito en el apartado de la introducción, la obtención de materiales mesoporosos ordenados ha sido ampliamente estudiada durante las dos últimas décadas. El estudio se ha centrado en la obtención de diferentes ordenaciones de los poros en el espacio y en el logro de diferentes tamaños mediante la selección de los tensioactivos adecuados. Pero aún existen problemáticas que deben ser resueltas para poder lograr una obtención de los materiales de sílica mesoestructurados a escalas mayores que las del laboratorio.

Por lo tanto, el objetivo global de este trabajo es el estudio de la preparación, viabilidad industrial y aplicación de materiales porosos de sílica con diferentes estructuras. Para obtener este objetivo principal en la presente investigación se abordan los siguientes objetivos parciales.

Objetivo 1. Síntesis y caracterización de materiales mesoporosos y evaluación de las propiedades de los materiales en función de las variables de preparación y de composición mediante diferentes rutas de síntesis.

Objetivo 2. Recuperación de materias primas con el fin de facilitar la viabilidad industrial de los procesos de síntesis de materiales mesoporosos.

Objetivo 3. Uso de resinas de intercambio iónico ácido como catalizador de la síntesis de materiales mesoporosos ordenados. Caracterización de los materiales obtenidos y estudio del efecto de las variables de composición sobre las propiedades de los materiales mesoestructurados obtenidos.

Objetivo 4. Síntesis y caracterización de materiales meso-macroporosos estructurados a partir de emulsiones aceite en agua. Caracterización y estudio del efecto de las variables de composición sobre los materiales porosos obtenidos.

Objetivo 5. Aplicabilidad de los materiales en el tratamiento de aguas residuales y en la liberación controlada de fármacos. Estudio de la adsorción y de la cinética de liberación de dichos materiales.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Materiales.

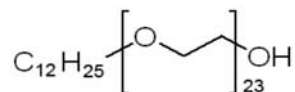
A continuación se detallan los materiales utilizados en este trabajo, tanto los reactivos como los equipos utilizados.

3.1.1. Reactivos.

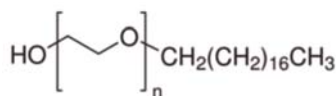
Los reactivos utilizados se detallan a continuación.

3.1.1.1 Reactivos sólidos:

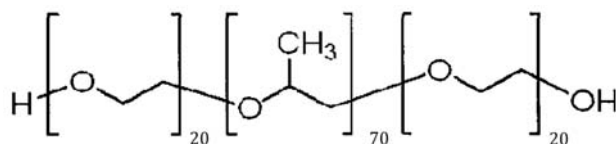
- **Brij 35. Éter laurílico de 23 óxidos de etileno** (Sigma Aldrich).



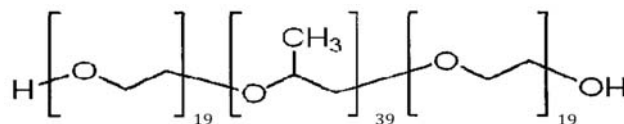
- **Brij 700. Éter estearílico con 100 óxidos de etileno (n=100)** (Sigma Aldrich).



- **Pluronic P123. Poli(etilenglicol)-poli(propilenglicol)-poli(etilenglicol)** (Sigma Aldrich).



- **Pluronic P84. Poli(etilenglicol)-poli(propilenglicol)-poli(etilenglicol)** (Sigma Aldrich).



- **Ibuprofeno** $\geq 98 \%$ (TCI Chemicals Europe).
- **Hidróxido de sodio** $\geq 98 \%$ en forma de lentejas (Sigma Aldrich).
- **Sudán IV** $\geq 80 \%$ contenido de colorante (Sigma Aldrich).
- **Azul de metileno** $\geq 82 \%$ contenido de colorante (Sigma Aldrich).

3.1.1.2. Reactivos líquidos:

- **Ácido clorhídrico concentrado** 37 % (Panreac) (HCl)_(c)
- **Solución de silicato de sodio** (~ 26,5 % SiO₂) (Sigma Aldrich)
- **Decano** ≥ 90 % (Quimidroga)
- **Hexano** ≥ 96 % (Químics Dalmau)
- **Etanol** 96 % v/v (Panreac)
- **Agua milliQ.**
- **Tetraetilortosilicato (TEOS)** ≥ 98 % (Sigma Aldrich)
- **3-Aminopropiltrietoxisilano (APTES)** ≥ 98 % (Sigma Aldrich)
- **Tolueno** ≥ 99,8 % (Sigma Aldrich)
- **Acetonitrilo** ≥ 98 % (Panreac)

3.1.1.3. Otros materiales

- **Resina de intercambio iónico.** Amberlist 15 de tamaño de partícula comprendido entre 0,355-1,18 mm de Merck
- **Bolsas de diálisis** (Cellu-Sep T3/Nominal MWCO: 12,000 - 14,000) (Membrane Filtration Products, Inc.)

3.2. Equipos.

Los equipos utilizados se detallan a continuación.

- Balanza COBOS modelo AX 200 con capacidad de 200 g y precisión de 0,1 mg.
- Estufa J.P.Selecta Modelo PREBATEM.
- Reactor encamisado de 100 mL de capacidad con 4 bocas.
- Agitador IKA Werke modelo Eurostar (Rango de trabajo de 0 a 2000 rpm).
- Agitador de triple hélice con cuatro palas en cada hélice (Diámetro = 4cm)
- Microscopio óptico Motic Images Plus 2.0. Cámara Moticam 2300 3.0 Mpixel.
- Calefactor para tubos de ensayo AccuBluck Digital Dry Bath. Labret International.

- Agitador tipo vórtex HEIDOLPH modelo REAX top.
- Polarizadores. Instrumento óptico que permite obtener luz polarizada.
- Baño termostático compuesto por el recipiente HAAKE modelo C35 y un termostato HAAKE modelo F6.
- Soxhlet de VidraFoc con un calefactor de J.P. Selecta Firbuman HT-W
- Mufla HD-230 Obersel.
- Bomba peristáltica MCP Standard Ismatec. ISM 404.
- Microscopio electrónico de transmisión (TEM). FEM-2100 Electron Microscope JEOL.
- Microscopio electrónico SEM. S-4100, Scanning Electron Microscope HITACHI.
- BET. Micrometrics Tristar 300.
- SAXS. Hecus X-ray Systems GMBH Graz.
- Termogravimetría. Termobalanza Mettler TGA/STDA 851e
- Sonicador Bandelin Sonopuls.
- Análisis elemental. Equipo Thermo EA 1108 (ThermoScientific, Italy)
- HPLC. Waters TM.
- Mastersizer 2000 APA (Malvern).
- FTIR. Thermo Scientific Nicolet iZ10.

3.3. Métodos de preparación de los materiales.

3.3.1. Materiales mesoporosos.

3.3.1.1. Materiales mesoporosos sintetizados mediante la ruta “ Cooperative Self-Assembly” (CSA).

Para la síntesis de los materiales mesoporosos a partir de la ruta de autoagregación cooperativa se han realizado una serie de experimentos para observar cómo afectan las variables de preparación y de composición en las propiedades del material. La tabla 4.1 muestra estos experimentos. Para sintetizar el material, como ejemplo de la síntesis del material en el experimento SS2, se partió de una solución micelar de

tensioactivo compuesta por 3 g del tensioactivo en 60 g de agua. Se calentó a 50 °C en agitación magnética suave con el fin de disolver el tensioactivo. Una vez se obtuvo una solución transparente se añadieron 8,8 g de solución de silicato de sodio. A continuación se añadió el catalizador ácido, en este caso 17,7 g HCl_(c). Se mantuvo un tiempo de reacción de 4 h y posteriormente se traspasó el material a una botella que se dejó durante 24 h en la estufa a una temperatura de 105 °C para que tuviera lugar la condensación de la sílice alrededor de las micelas de tensioactivo y se autoagregaran para formar la mesoestructura. Después de 24 h el material fue lavado con una solución 1:1 en peso de etanol: HCl (1M) con el fin de limpiar el material arrastrando parte del tensioactivo con el etanol y los iones Na⁺ del silicato de sodio con el HCl. El material fue filtrado con un filtro de acetato de celulosa de 0,45 µm y calcinado a 550 °C durante 5 h. La figura 3.1 muestra el aspecto del material obtenido, un polvo de color blanco.



Figura 3. 1. Aspecto del material mesoporoso obtenido.

3.3.1.2. Materiales mesoporosos sintetizados mediante la ruta Liquid Crystal Template (LCT).

La síntesis de materiales mesoporosos mediante la ruta de LCT parte de una fase de cristal líquido formada por agua y tensioactivo, y la posterior adición de un precursor inorgánico que polimeriza en el dominio hidrofílico.

Obtener materiales estructurados mediante esta ruta es complicado, ya que los precursores habitualmente utilizados como el TEOS y el TMOS desprenden etanol y

metanol respectivamente, rompiendo la estructura del cristal líquido, y consecuentemente la plantilla que origina los mesoporos ordenados. Éste es uno de los motivos por los cuales se escogió el silicato de sodio como fuente de Si, ya que en principio no se produce alcohol durante la síntesis como subproducto de la reacción. Se han llevado a cabo varios experimentos previos con el fin de obtener materiales estructurados a partir del cristal líquido.

- Se prepararon materiales en tubos de ensayo fundiendo el tensioactivo, y añadiendo en caliente la solución de silicato de sodio: HCl (2M) (pH=1,25) necesaria para formar el cristal líquido. Se agitó la mezcla mediante un agitador vortex hasta su completa homogenización y formación del cristal. Los tubos se dejaron a 105 °C durante 24 h y se realizó el lavado y la calcinación descrita en el apartado 3.3.1.1. Dado que no se obtenía un material con mesoporos ordenados, este procedimiento se realizó también dejando el tubo a temperatura ambiente durante una semana, ya que a 105 °C se podía romper el cristal líquido. A temperatura ambiente el material obtenido tampoco presentaba orden en los mesoporos.
- Se realizaron ensayos cambiando las relaciones silicato de sodio: HCl (2M) a 1:1, 1:3 y 1:4 (correspondientes a pH comprendidos entre 1 y 2) y con diferentes temperaturas en el tratamiento hidrotérmico (temperatura ambiente, 50 °C, 80 °C y 105 °C) durante 24 h seguido del procedimiento de lavado y de calcinación sin obtener estructura en los mesoporos del material.

Después de los experimentos previos se determinó que la síntesis que ofrecía mejores resultados era la realizada se en tubos de ensayo donde se fundió el tensioactivo y se añadió la solución de silicato de sodio:HCl (2M) 1:2 correspondiente a la formación de cristal líquido. Los tubos se dejaron reposar durante un día a temperatura ambiente.



Figura 3. 2. Tubo correspondiente al tensioactivo P84:silicato de sodio+HCl (2M) 0,4:0,6 visto a través de los polarizadores de luz.

El cristal líquido se extrajo del tubo y fue colocado en una botella e introducido en la estufa a 105 °C durante un día. El material precipitado fue filtrado y lavado con una mezcla HCl (1M): Etanol 1:1 en peso y secado a temperatura ambiente. El material fue calcinado a 550°C.

3.3.1.3. Recuperación de las materias primas.

El proceso de recuperación de materias primas consiste en recuperar parte de las materias primas contenidas en los líquidos de lavado del material durante el proceso de filtrado previo a la calcinación del material. Las aguas de lavado, se evaporan mediante un rotavapor que opera a una temperatura de 105 °C de manera que el residuo obtenido estaba formado fundamentalmente por tensioactivo. En la figura 3.3 se observa el aspecto del tensioactivo comercial y del tensioactivo recuperado.



Figura 3. 3. (a) P84 comercial (izquierda) y P84 recuperado (derecha), (b) P123 comercial (izquierda) y P123 recuperado (derecha), (c) B70 comercial (izquierda) y B70 recuperado (derecha) y (d) B35 comercial (izquierda) y B35 recuperado (derecha).

3.3.1.4. Materiales mesoporosos sintetizados mediante resina de intercambio iónico.

En primer lugar, agua y tensioactivo se mezclaron bajo agitación magnética a una temperatura de 50 °C con el fin de fundir el tensioactivo hasta que se obtuvo una solución transparente. A continuación se añadieron 100 g de la resina de intercambio iónico a la mezcla de tensioactivo: agua. Después se agregó gota a gota la solución de silicato de sodio. La mezcla resultante fue agitada, de manera que los cationes Na^+ del silicato de sodio sustituyeron los H^+ de los “sitios” de intercambio de la resina. Los 100 g de resina proporcionan un exceso de “sitios” de intercambio con el fin de asegurar la eliminación completa de los iones Na^+ de la solución. El pH se midió durante el experimento y después de 15 min, se estabilizó, indicando que el intercambio iónico había finalizado. La mezcla fue filtrada para separar la resina del líquido. El líquido filtrado, que aún no presentaba sílica condensada, se introdujo en

la estufa a 105 °C durante 24 h con el fin de que la sílica condensara produciendo un precipitado blanco que correspondió al material mesoporoso ordenado.

Después, el material fue filtrado y secado antes de ser calcinado durante 5h a 550°C para eliminar el tensioactivo residual del material. La apariencia del material es como la descrita en el apartado 3.3.1.1.

Después de la preparación del material la resina se lavó con agua desionizada, y fue tratada con una solución de NaOH (1M) para disolver la sílica remanente. Previo a cada experimento la resina se regeneró con H^+ utilizando una solución de HCl (1M). Finalmente, la resina se lavó con agua desionizada.

3.3.2. Materiales meso-macroporosos.

3.3.2.1. Materiales meso-macroporosos sintetizados mediante la ruta “Cooperative Self-Assembly” (CSA).

Los materiales meso-macroporosos sintetizados mediante la ruta CSA siguieron un proceso muy similar a la síntesis de los materiales mesoporosos. La tabla 4.12 muestra las series de experimentos llevados a cabo, de manera que se partió de la solución micelar de tensioactivo y se añadió la fase dispersa (decano) gota a gota en agitación magnética. Una vez se hubo formado la emulsión se dejó en agitación vigorosa durante 30 min. Pasado este tiempo se añadió la solución de silicato de sodio y el HCl (c). Se mantuvo en agitación vigorosa durante 4 h y se traspasó a una botella que se mantuvo a 105 °C durante 24 h para la formación del material. El proceso de lavado y eliminación de la plantilla de tensioactivo fue el mismo que el descrito en el apartado 3.3.1.1.

En la figura 3.4 se muestra el aspecto de la emulsión de partida y el aspecto del material meso-macroporoso ya calcinado.



Figura 3. 4. (Izquierda) Aspecto de la emulsión con el precursor y el catalizador y (derecha) aspecto del material meso-macroporoso después del proceso de síntesis.

3.3.2.2. Materiales meso-macroporosos sintetizados mediante la ruta “True Liquid Template” (LCT).

3.3.2.2.1 Obtención del diagrama de fases.

Los diagramas de fases binarios para identificar las zonas de cristal líquido de los sistemas se obtuvieron mezclando diferentes proporciones de agua: tensioactivo en tubos de ensayo. Tensioactivo y agua se pesaron en los tubos y se calentaron a 70°C mediante el calefactor de tubos de ensayo para asegurar que el tensioactivo estaba fundido. El tubo se agitaba mediante vortex y se dejaba durante una semana sumergido en un baño termostático a temperatura constante. Cada semana se anotaba el aspecto de los tubos y se cambiaba la temperatura de trabajo.

3.3.2.2.2. Formación de emulsiones altamente concentradas.

Mediante la determinación del diagrama de fases agua/tensioactivo se seleccionó la relación que proporciona una fase de cristal líquido para cada uno de los tensioactivos. En todos los casos, se partió de la relación agua:tensioactivo deseada y se fundió a 70 °C para los tensioactivos de la familia Brij y 50 °C para los tensioactivos del tipo Pluronic. El decano fue añadido gota a gota a la velocidad de adición descrita en la tabla 4.13.

3.3.2.2.3 *Formación de los materiales meso-macroporosos mediante la ruta LCT.*

Los materiales meso-macroporosos sintetizados mediante la ruta LCT tienen como punto de partida las emulsiones altamente concentradas descritas en el apartado 3.2.2.2.2. Una vez se obtuvo la emulsión se añadió gota a gota la solución de silicato de sodio y el HCl (1M). Se realizó un tratamiento hidrotérmico a 105 °C durante 24 h, se filtró el material y se lavó con una disolución Etanol: HCl (1M) 1:1 y se calcinó a 550 °C durante 5 h.

3.3.4. Funcionalización de los materiales.

La funcionalización de los materiales se realizó mediante la adición de grupos amina, para ello se siguieron las dos rutas que se describen a continuación.

3.3.4.1. Funcionalización mediante “grafting”.

Se pesó 1 g del material mesoestructurado obtenido mediante la ruta de síntesis CSA y se mezcló con 12 mL de APTES y 30 mL de tolueno ^[186]. La mezcla se dejó durante 24 h en agitación suave y tapada para prevenir la evaporación a una temperatura de 50 °C. El material fue filtrado y secado a temperatura ambiente.

3.3.4.2. Funcionalización mediante co-condensación.

Los materiales funcionalizados mediante co-condensación ^[187] fueron sintetizados mediante la ruta CSA, y el APTES fue añadido durante la síntesis al mismo tiempo que se añadía la solución de silicato de sodio.

3.4. Método de obtención de las isothermas de adsorción de ibuprofeno de aguas residuales sintéticas en el material.

La capacidad de adsorción de ibuprofeno de las aguas residuales en los materiales sintetizados se obtuvo poniendo en contacto el material con una disolución de agua milliQ con una determinada concentración de fármaco durante 3 días en agitación

continua. El seguimiento de las concentraciones de fármaco se hizo mediante la técnica analítica HPLC.

Con el fin de establecer las condiciones óptimas de trabajo fue necesaria la realización de pruebas previas:

- Se estudió la estabilidad del ibuprofeno en agua durante 3 días protegiendo la muestra de la luz en todo momento, realizando medidas de pH, así como la determinación de la concentración del fármaco en HPLC.
- Se llevaron a cabo experimentos con diferentes cantidades de material ajustando el pH hasta 3, ya que el pH del medio debe tener un valor menor que el pKa del fármaco ^[188] para que el fármaco esté en su forma protonada y pueda formar puentes de hidrógeno con los grupos silanoles del material mesoporoso. Cuando el pH es de 3 se observa la aparición de un sólido blanco que corresponde a la forma ácida del fármaco. Por lo tanto, se tuvo que descartar el uso de este pH ya que al no estar disuelto el ibuprofeno al filtrar la disolución antes de ser analizada por el HPLC las lecturas en el HPLC eran erróneas

Las conclusiones extraídas de las pruebas preliminares permitieron establecer el siguiente método de trabajo:

Se adicionó un volumen de 16 mL de disolución de ibuprofeno de concentración conocida (valores comprendidos entre 25 y 100 ppm) en un vial junto con una concentración conocida de material (valores comprendidos entre 20 y 80 mg). Todas las muestras preparadas se acidificaron hasta pH 5 con HCl (1M), se protegieron de la luz con papel de aluminio para evitar las posibles degradaciones de los reactivos, y se dejaron en agitación continua y suave durante 72 h. Fue importante que las muestras medidas tuvieran un pH entre 5,00 y 5,15 que es un valor superior pero cercano al pKa del ibuprofeno (pKa de 4,4) con el fin de evitar la precipitación del ácido.

Tres días más tarde se retiró la muestra y se verificó que el pH no difiriera de 5 y se ajustó en caso de que fuera necesario. Una vez las muestras se encontraron a pH 5 se introdujeron en viales de HPLC mediante una jeringuilla adaptada con un filtro de teflon de 0,45 µm de diámetro de poro.

El análisis se realizó a temperatura constante de 25 °C y los parámetros utilizados fueron:

Fase móvil	Acetonitrilo:Agua (75:25)
Caudal	1,75 mL/min
Volumen inyectado	20 µL
Longitud de onda de detección	220 nm

Tabla 3. 1. Parámetros usados para el análisis mediante HPLC.

3.5. Método de obtención de las isothermas de adsorción de ibuprofeno en el material.

Con el fin de obtener las isothermas de adsorción del ibuprofeno en los materiales obtenidos se prepararon diferentes disoluciones de ibuprofeno en hexano (concentración de 5, 10, 15, 20 y 35 mg/mL). Se pesaron 50 mg del material y se adicionaron 5 mL de la disolución de ibuprofeno en hexano para cada concentración. Los viales fueron envueltos en papel de aluminio con el fin de evitar la fotodegradación del fármaco y sometidos a una agitación magnética suave. Al cabo de 3 días se llegó al equilibrio ^[187] y se midió la absorbancia en el espectrofotómetro.

3.6. Método de determinación de la liberación de ibuprofeno.

La adsorción del ibuprofeno se realizó con 100 mg de material en 5 mL de la disolución más concentrada (35 mg/mL) de ibuprofeno en hexano. Los viales fueron envueltos en papel de aluminio con el fin de evitar la fotodegradación del fármaco y sometidos a una agitación magnética suave. Al cabo de tres días se filtró el material y se recogió el hexano filtrado para analizar mediante espectroscopía la concentración de ibuprofeno restante en el líquido. El material fue lavado dos veces con 4 mL de hexano, que también fue analizado con el fin de calcular el ibuprofeno que se había quedado adsorbido en la superficie.

El material con el ibuprofeno adsorbido fue secado a temperatura ambiente y se pesaron 50 mg que se colocaron en una bolsa de diálisis (figura 3.5).



Figura 3. 5. Material mesoporoso dentro de la bolsa de diálisis.

Esta bolsa permitió que el ibuprofeno se liberara hacia el medio y el material quedara retenido para evitar el filtrado constante de la muestra y la consecuente pérdida de material que podría modificar los resultados. La bolsa se introdujo en un vaso de precipitados con 50 mL de una solución preparada a pH= 7,4 que simulaba el fluido corporal del intestino humano, ya que el ibuprofeno se libera de manera mayoritaria en el intestino. La liberación se llevó a cabo a 37 °C y con una agitación suave para homogeneizar la concentración en la solución acuosa. Mediante una jeringa se tomaron muestras a diferentes tiempos que fueron analizadas con el espectrofotómetro.

3.6.1. Preparación de la solución de fluido corporal simulado.

La preparación del fluido corporal simulado se realizó a partir de una solución tampón de ácido clorhídrico y cloruro de potasio pH=2 que se obtuvo mediante 250 mL de cloruro de potasio 0,2 M y 130 mL de ácido clorhídrico 0,1 M diluídos hasta 1 L. Se ajustó el pH hasta 7,4 mediante una solución de NaOH al 5% p/v.

3.7. Técnicas de caracterización.

3.7.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM).

SEM del inglés Scanning Electron Microscope. La microscopía electrónica de barrido se utiliza principalmente para el estudio de la topografía de la superficie y la morfología de materiales sólidos. Se pueden observar la aglomeración de las partículas, el contenido de poros o canales abiertos en la superficie, etc. La técnica se caracteriza por tener una elevada resolución que permite observar las superficies del objeto, llegando a obtener imágenes con apariencia tridimensional gracias a la gran profundidad del foco y al contraste topográfico que permite esta técnica.

Para llevar a cabo este tipo de microscopía es necesario que la muestra sea conductora. En el caso de los materiales mesoporosos se debe hacer una preparación específica de la muestra ya que la sílica no es un material conductor. Así, se recubren los materiales con una capa de carbono.

En esta técnica se utiliza como fuente de iluminación un filamento de tungsteno que genera un haz de electrones (haz primario). El haz concentrado de electrones incide sobre la muestra, y los electrones se pueden dispersar a través de la muestra o emitir los llamados electrones secundarios que salen proyectados en un determinado ángulo y con una energía determinada. Estos electrones proyectados son recogidos en un contador de brillo, la señal del cual se usa para formar una imagen en la pantalla.

3.7.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

La microscopía electrónica de transmisión es una técnica utilizada para obtener información estructural de manera directa a una escala nanométrica. La diferencia entre esta microscopía y la de barrido citada anteriormente es que en la microscopía de barrido se obtienen imágenes de la morfología externa mientras que en ésta se investiga la morfología interna de los sólidos y proporciona información de detalles microestructurales. Otra diferencia radica en la posición de los detectores, ya que en el TEM los detectores están montados detrás de la muestra con el fin de detectar aparte de los electrones secundarios, los electrones radiodispersados, electrones de

Auger, electrones transmitidos elásticamente e inelásticamente o combinación de ambos, rayos X, fotones de luz visible, entre otros.

La muestra se prepara por deposición del material en suspensión en etanol sobre una rejilla de cobre con film de carbono en un enrejado de 300 mesh. La rejilla seca se introduce en la columna del microscopio JEOL JEM 2100 que opera a 200 kV con un detector de Si (Li) con un área activa de 300 mm² y una ventana de ATW2. La adquisición de las imágenes se realiza mediante una cámara Gatan (model Orius) y su análisis se realiza mediante el software informático Digital Micrograph versión 1.82

3.7.3. Difracción de rayos X a ángulo bajo (SAXS).

La técnica de difracción de rayos X se fundamenta en la incidencia, con un determinado ángulo θ , de un haz de rayos X sobre una muestra plana. Al incidir en el material, parte de este haz se dispersa en todas las direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto. Sin embargo, el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos X, que tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos y si se cumplen las condiciones que vienen dadas por la Ley de Bragg (ec 3.1) ^[189].

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

Ec 3. 1

Ésta indica la relación entre el espaciado entre dos planos (d_{hkl}), la longitud de onda (λ) y el ángulo del haz de rayos X difractados (θ), siendo n un número entero. Generalmente, esta técnica se emplea en la determinación de fases cristalinas. En el caso de los materiales mesoestructurados, la disposición regular de los poros produce reflexiones que se manifiestan como señales a bajos ángulos de difracción. Por ello, por ejemplo, los materiales periódicos mesoporosos organosilícicos con mesoestructuras tipo SBA-15 de simetría $p6mm$ muestran unos difractogramas fácilmente identificables debido al ordenamiento bidimensional de sus canales, proporcionando únicamente reflexiones $hk0$. En la figura 3.6 se representa la estructura hexagonal de un material mesoporoso (A) con simetría $p6mm$ y su correspondiente difractograma de rayos-X (B).

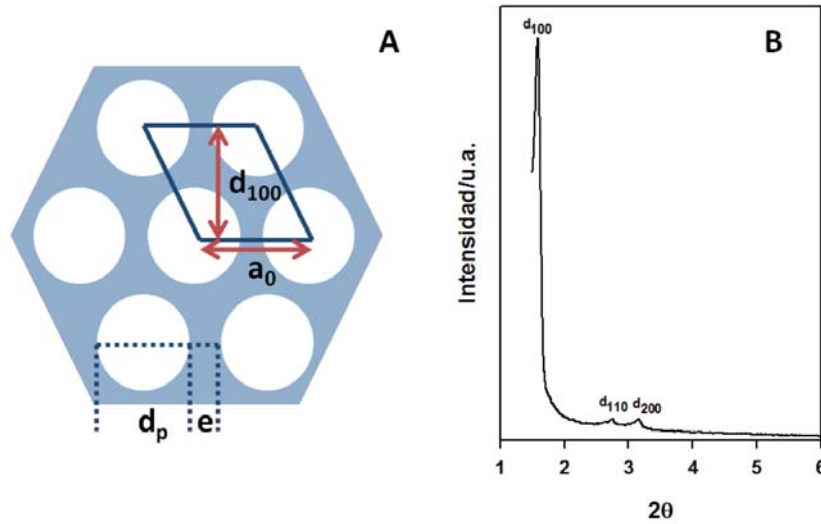


Figura 3. 6. (A) Estructura hexagonal (B) Difractograma de rayos X a ángulo bajo de un material mesoporoso con simetría hexagonal $P6mm$ ^[190].

En lo que respecta al grado de ordenamiento estructural de estos materiales empaquetados en forma hexagonal, esta técnica permite evaluarlo mediante la medida de la relación de intensidades de las señales de difracción d_{100} y d_{110} , siendo mayor el orden de la estructura analizada cuanto mayor sea la relación I_{110}/I_{100} . Estos análisis junto con la ley de Bragg permiten el cálculo de la distancia interplanar en la dirección cristalográfica (100), calculándose a partir de ella el valor de la celda unidad a_0 por medio de la ec 3.2. Como se observa en la figura 3.6 (A), este valor representa la distancia entre los centros de dos poros contiguos en esa dirección lo cual, si se combina con el parámetro d_p (diámetro de poro) obtenido por los análisis de adsorción de nitrógeno, permite determinar el grosor de pared (e) (ec 3.3).

$$a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}}$$

Ec 3. 2

$$e = a_0 - d_p$$

Ec 3. 3

Se ha estudiado la relación existente entre los picos obtenidos mediante SAXS, y es bien conocido que según la relación de los picos respecto al primer pico se puede determinar el tipo de estructura que se obtiene, siendo válido tanto para las fases de

crystal líquido liotrópicas como para los materiales mesoporosos estructurados. La tabla 3.2 resume estas relaciones:

Fase líquido cristalina	Relación de espaciados
Laminar	$1: \frac{1}{2}: \frac{1}{3}: \frac{1}{4}$
Hexagonal y hexagonal inversa	$1: \frac{1}{\sqrt{3}}: \frac{1}{\sqrt{4}}: \frac{1}{\sqrt{7}}: \frac{1}{\sqrt{9}}: \frac{1}{\sqrt{12}}: \frac{1}{\sqrt{13}}$
Cúbica micelar (grupo espacial Fm3m)	$1: \frac{1}{\sqrt{3}}: \frac{1}{\sqrt{4}}: \frac{1}{\sqrt{8}}: \frac{1}{\sqrt{11}}: \frac{1}{\sqrt{12}}: \frac{1}{\sqrt{16}}$
Cúbica micelar (grupo espacial Pm3n)	$1: \frac{1}{\sqrt{3}}: \frac{1}{\sqrt{4}}: \frac{1}{\sqrt{5}}: \frac{1}{\sqrt{8}}: \frac{1}{\sqrt{10}}: \frac{1}{\sqrt{12}}: \frac{1}{\sqrt{13}}: \frac{1}{\sqrt{14}}: \frac{1}{\sqrt{16}}$
Cúbica micelar inversa (grupo espacial Fd3m)	$1: \frac{1}{\sqrt{3}}: \frac{1}{\sqrt{8}}: \frac{1}{\sqrt{11}}: \frac{1}{\sqrt{12}}: \frac{1}{\sqrt{16}}$
Cúbica bicontinua inversa (grupo espacial Im3m)	$1: \frac{1}{\sqrt{2}}: \frac{1}{\sqrt{4}}: \frac{1}{\sqrt{6}}: \frac{1}{\sqrt{8}}: \frac{1}{\sqrt{10}}: \frac{1}{\sqrt{12}}: \frac{1}{\sqrt{14}}: \frac{1}{\sqrt{16}}$
Cúbica bicontinua inversa (grupo espacial Pn3m)	$1: \frac{1}{\sqrt{2}}: \frac{1}{\sqrt{3}}: \frac{1}{\sqrt{4}}: \frac{1}{\sqrt{6}}: \frac{1}{\sqrt{8}}: \frac{1}{\sqrt{9}}: \frac{1}{\sqrt{10}}: \frac{1}{\sqrt{12}}: \frac{1}{\sqrt{14}}$
Cúbica bicontinua inversa (grupo espacial Ia3d)	$1: \frac{1}{\sqrt{6}}: \frac{1}{\sqrt{8}}: \frac{1}{\sqrt{14}}: \frac{1}{\sqrt{16}}$

Tabla 3. 2. Relación de espaciados de las diferentes fases de cristales líquidos liotrópicos [191].

El equipo utilizado fue el espectrómetro Hecus X-ray Systems GMBH Graz modelo S3-Micro, con focalización puntual, dos detectores lineales sensibles a la posición Mbraun PSD-50M y detector 2D. El detector de ángulo pequeño mide entre 0.2 y 8° (entre 0.02 y 5.72 nm⁻¹) y el ángulo grande entre 18 y 26° (entre 12.70 y 18.33 nm⁻¹). La temperatura de la celda es controlada mediante un dispositivo Peltier Anton Paar. La potencia de radiación del equipo es de 50 kV y 1mA. La radiación emitida consiste en un haz monocromático producida por un ánodo de Cu de longitud de onda 1.54 nm. No se obtiene datos entre 8° y 18° debido a que los detectores individuales están separados entre sí.

Las muestras fueron preparadas en portapastas en el caso de los cristales líquidos y de las emulsiones debido a su elevada viscosidad. Los materiales mesoporosos al tratarse de polvo fino pudieron ser preparados en capilares.

Los capilares utilizados fueron de 1 mm de diámetro con un grosor de pared de 0.01mm.

3.7.4. Isotermas de adsorción-desorción de N₂.

La adsorción es un fenómeno superficial por el que un líquido o un gas (adsorbato) se acumula en la superficie de un sólido (adsorbente). Dependiendo de la naturaleza de la interacción adsorbato-adsorbente, ésta puede ser clasificada como fisisorción o quimisorción. La fisisorción se produce siempre; el calor de adsorción es pequeño (del orden del calor de vaporización del adsorbato), las especies adsorbidas mantienen su estructura electrónica y es un proceso que no necesita de energía de activación.

Las fuerzas de cohesión de los átomos del interior de un sólido se encuentran compensadas; sin embargo, en la superficie existe una resultante de las fuerzas no nula y dirigida hacia el interior que se denomina fuerza de cohesión superficial. Estas fuerzas de cohesión son la característica más importante de las interfases. Éstas generan un potencial de atracción que es en definitiva el responsable de la fisisorción en los sólidos ^[192].

La fisisorción de gases es una técnica muy utilizada en la caracterización de sólidos ya que informa acerca de las características texturales de la superficie externa e interna de los materiales.

Es usual caracterizar la estructura porosa de los sólidos, con independencia de su composición química, por los siguientes parámetros ^[193]:

- Superficie específica (m^2/g): extensión geométrica de la superficie de las paredes de los poros por gramo de sólido adsorbente.
- Volumen acumulado de poros, V_p (cm^3/g): volumen total de poros por gramo de adsorbente.
- Diámetro medio de poro, d_p (nm).
- Distribución del tamaño de poros: función de distribución $dV_p/ddp = f(d_p)$.

Los valores para estos parámetros se obtienen, principalmente, de las medidas de adsorción y desorción de gases. Los adsorbatos empleados son, principalmente, nitrógeno, así como argón y otros gases inertes e hidrocarburos.

El resultado es una isoterma de adsorción-desorción, la cual muestra la cantidad de gas adsorbido (moles por gramo de adsorbente) como una función de la presión relativa P/P_0 en el intervalo $0 < P/P_0 < 1$ (P = presión de vapor de equilibrio del

adsorbato, P_0 = presión de vapor del adsorbato líquido puro), a una temperatura dada. La IUPAC reconoce seis tipos de isothermas de adsorción (figura 3.7) ^[194].

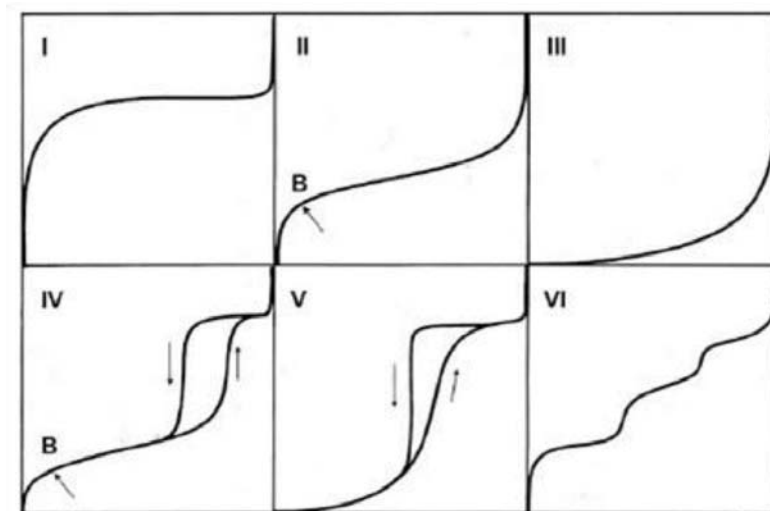


Figura 3. 7. Tipos de isothermas aceptadas por la IUPAC.

La isoterma tipo I se caracteriza porque la adsorción se produce a presiones relativas bajas y es la que muestran los sólidos microporosos (diámetros de poro menores de 2 nm). La isoterma tipo II es característica de sólidos macroporosos (diámetros de poro mayores de 50 nm) o no porosos. La isoterma tipo III ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja. La isoterma tipo IV es característica de sólidos mesoporosos (diámetro de poro entre 2 y 50 nm). Ésta presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas. La isoterma tipo V, al igual que la isoterma tipo III, es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el tramo final no es asintótico. La isoterma tipo VI es poco frecuente. Este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme.

De entre estos seis tipos de isothermas, la de tipo IV es particularmente importante para este estudio pues es característica de los sólidos mesoporosos. En la figura 3.8 se representa una isoterma de adsorción-desorción de N_2 típica de un material mesoporoso, en el que se distinguen claramente cuatro zonas o regiones. Éstas son las siguientes:

- I. Corresponde a la zona de bajas presiones relativas en la que se produce el

llenado de la microporosidad con moléculas de adsorbato. Tiene lugar la formación de una monocapa.

II. Se trata de una zona en la que la relación entre espesor y volumen adsorbido es lineal. Dicha región se debe a la formación de multicapas de gas adsorbido sobre la monocapa inicial.

III. Consiste en una zona en la que el volumen adsorbido experimenta un gran incremento para un mínimo ensanchamiento del espesor de la multicapa. En esta zona de presiones intermedias se observa el fenómeno de condensación capilar dentro de los mesoporos. El valor de la presión relativa al que se produce el salto va a determinar el tamaño de poro medio. Asimismo, cuanto más nítido sea el escalón (región más estrecha y salto de mayor pendiente) más estrecha será la distribución de tamaños de poro.

IV. La cuarta y última región se trata de una zona lineal en cuanto a la relación espesor de multicapa-volumen adsorbido. Dicha región se atribuye a la adsorción en multicapa sobre la superficie externa del material, dando finalmente lugar a la condensación por llenado del espacio entre partículas.

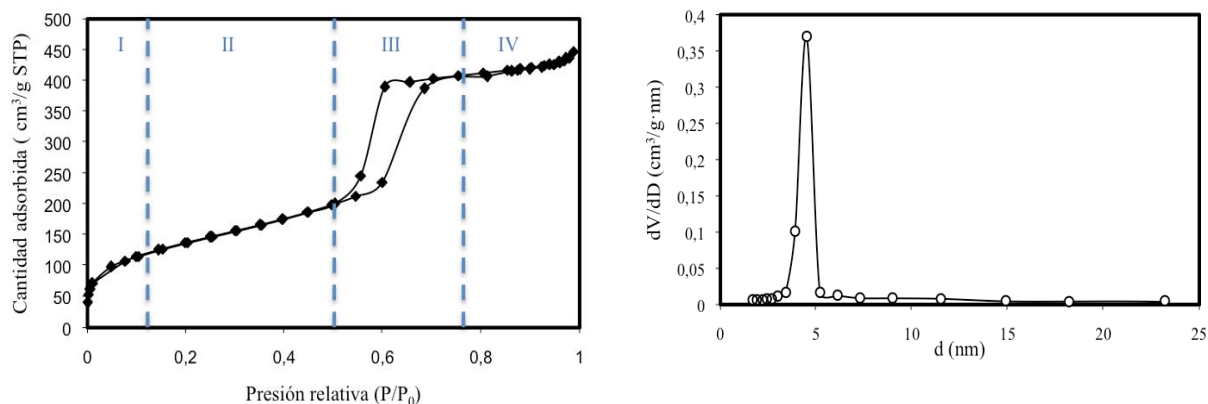


Figura 3. 8. Representación de una isoterma de tipo IV y de la distribución de tamaños de poro típicas de materiales mesoporosos.

En los mesoporos, además, y debido a la condensación capilar, el proceso de desorción se produce de forma diferente al de adsorción. Normalmente, la desorción del mismo volumen del gas adsorbido se produce a presiones más bajas, dando lugar a una histéresis. Éstas han sido clasificadas de acuerdo con la IUPAC en cuatro tipos (figura 3.9).

El tipo de histéresis H1 muestra las ramas de adsorción-desorción paralelas y casi verticales. Este tipo de histéresis se presenta en materiales formados de aglomerados (reunión de partículas unidas con rigidez) o compactos de partículas esféricas ordenadas de una manera uniforme. Más recientemente, se ha comprobado que este tipo de histéresis H1 es también característico de materiales con poros cilíndricos y con un elevado grado de uniformidad del tamaño de poro ^[23] ^[195]. De ahí, que la forma de la histéresis H1 generalmente indique su relativamente alta uniformidad de tamaño de poro y su conectividad porosa superficial. El tipo de histéresis H2 tiene una forma triangular y una rama de desorción completamente vertical. Tal comportamiento se observó para óxidos inorgánicos porosos y fue atribuido a los efectos de conectividad porosa, los cuales se consideran de ser resultado de la presencia de poros con bocas estrechas (ink-bottle pores). Además, este tipo H2 se observó en materiales con poros dispuestos como canales. La histéresis H3 no se estabiliza a presiones relativas próxima a la presión de saturación y se asocia a materiales formando agregados de partículas planas (“platelike”), con sus poros en forma de platos. La histéresis H4 se caracteriza por mostrar las ramas de adsorción-desorción paralelas y casi horizontales. Se asocia a poros estrechos en forma de rendija, con presencia de microporosidad.

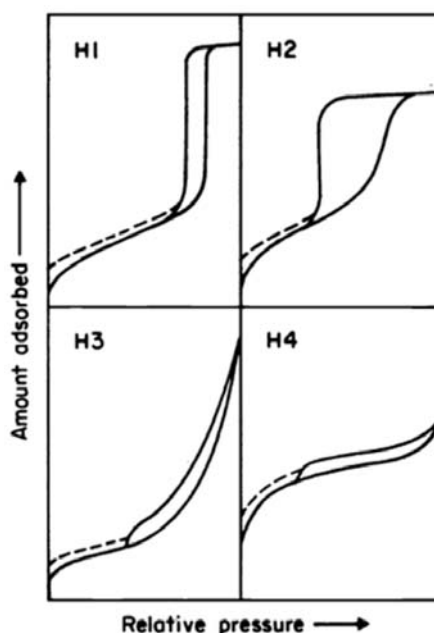


Figura 3. 9. Tipos de histéresis que representan las isothermas de adsorción-desorción de N_2 .

La forma de las isothermas puede dar alguna indicación sobre el tipo de porosidad del sólido. Se han desarrollado numerosos métodos con el objetivo de estimar algunas de

las propiedades relacionadas con la porosidad de los sólidos, tales como la superficie específica, el volumen de poros, la distribución de tamaño de poros, etc. Entre ellos, el método BET ^[196] para la obtención de la superficie específica y el método BJH ^[197] para el volumen y distribución de tamaño de poros son los que más ampliamente se usan, por lo que los describiremos muy brevemente.

- Método BET, propuesto por Brunauer, Emmet y Teller. Sigue siendo el más utilizado para la determinación de áreas superficiales y volúmenes de monocapa. La idea central consiste en que, conocida la cantidad de gas absorbido necesario para formar una monocapa (y, por lo tanto, el número de moléculas que forman la monocapa) y el área que ocupa una de estas moléculas adsorbidas, es posible estimar el área del sólido. Para calcular la cantidad de gas adsorbido necesario para la formación de una monocapa, n_a , se utiliza la siguiente ecuación:

$$\frac{P}{n(P_0 - P)} = \frac{1}{n_a C} + \frac{C - 1}{n_a C} \frac{P}{P_0} \quad \text{Ec 3. 4}$$

donde n es la cantidad de gas adsorbido y el término C es una constante que está relacionada con el calor de adsorción de la primera monocapa. De la representación de $P/n(P_0 - P)$ frente a la presión relativa obtenemos $1/Cn_a$ como ordenada en el origen y $(C-1)/Cn_a$ como pendiente. A partir de estos valores podemos calcular C y n_a .

- Método BJH, desarrollado por Barrer, Joyner y Halenda. Es el más utilizado para el cálculo de volumen y distribución de mesoporos. Dicho método se desarrolla basándose en la ecuación de Kelvin (Ec 3.5) y teniendo en cuenta los fenómenos de condensación capilar. La condensación capilar en mesoporos comienza a presiones relativas superiores a 0,4. Un aumento de la presión relativa provoca un aumento en el grosor de la capa de gas adsorbida.

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\left(\frac{2\gamma W_m \cos\theta}{RT r_c}\right)$$

Ec 3. 5

donde r_c es el radio para poros cilíndricos o la distancia entre láminas para los de tipo rendija, γ es la tensión superficial, W_m es el volumen molar y θ el ángulo de contacto. El método da valores de volumen de poro frente a tamaño de poro.

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno se han determinado a temperatura constante, 77 K, en un analizador de superficies Micromeritics ASAP 2010. Para ello, se introduce una cantidad conocida de N_2 en un recipiente que contiene el adsorbente. El volumen de gas adsorbido a la presión de equilibrio es la diferencia entre el volumen de gas introducido y el que se requiere para llenar el espacio muerto a la presión de equilibrio. La isoterma de adsorción se construye punto a punto, introduciendo sucesivas cargas de gas y dejando tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio en cada punto. Previo al ensayo de adsorción, se debe limpiar la superficie del sólido eliminando los gases que pueda tener adsorbidos. Esto se hace mediante la ayuda de bombas de vacío y un aumento de temperatura (150 °C durante 24 horas). Los pesos de las muestras utilizados han oscilado en torno a 0,15 g.

La superficie específica ha sido obtenida mediante el método BET, en el intervalo de presiones entre $0 < P/P_0 < 0,3$, y el volumen y distribución de tamaño de poro han sido calculados de acuerdo al método BJH, en el intervalo de presiones entre $0,42 < P/P_0 < 0,98$. Los valores han sido obtenidos directamente con el software del instrumento.

3.7.5. Porosímetro de mercurio.

El porosímetro de intrusión de mercurio (MIP) permite realizar ensayos para conocer la distribución del tamaño de los poros que se encuentran interconectados entre sí dentro de un material; esto se realiza mediante la aplicación de niveles de presión a una muestra sumergida en mercurio. La presión aplicada hace que el llenado con mercurio de los poros se logre primero en los de mayor tamaño y luego en los de menor tamaño.

Los ensayos se realizaron en un porosímetro de mercurio fabricado por la casa Micromeritics, modelo AutoPore IV 9500, el cual permite realizar dos etapas en la aplicación de la presión. La primera, la cual corresponde a la etapa de baja presión en la que se aplican valores en un rango entre 0.0025 y 0.2 MPa; y la segunda, la etapa de alta presión en la que se aplican valores en un rango entre 0.2 y 220 MPa. En la etapa de baja presión, el equipo utiliza nitrógeno seco (aire seco) como fluido para aplicar la presión sobre el mercurio, mientras que en la etapa de alta presión utiliza aceite.

El porosímetro mide el volumen total de mercurio inyectado en los poros de la muestra y la presión aplicada para lograrlo. Así, cuando se aumenta la presión se calcula el tamaño del poro para cada incremento de presión, al mismo tiempo que se mide el volumen de mercurio necesario para llenar estos poros. La presión aplicada al mercurio en cada incremento nos da información del tamaño de los poros y el volumen total de mercurio inyectado nos da información sobre el índice de poros en la muestra.

3.7.6. Espectrofotómetro UV-VIS.

Con el fin de seguir la evolución de la concentración de ibuprofeno en las muestras se ha utilizado el espectrofotómetro Perkin Elmer UV/VIS Lambda 20 Spectrometer. Se realizó un barrido para determinar la longitud de onda en la que la absorbancia del ibuprofeno era máxima. La longitud de onda de trabajo se determinó a 272 nm.

3.7.7. HPLC.

Con el fin de hacer un seguimiento de la concentración de ibuprofeno en las muestras de agua se ha utilizado un equipo HPLC formado por una unidad de gasificación WATERSTM 600 In-Line Degaser junto con la bomba WATERSTM 600 Controller y el equipo WATERSTM Autosample donde se introducen los viales que contienen las muestras. La columna utilizada es la RP C-18 Trace Extrasil OD52-5 Micromet 25x0,46 y el detector de luz UV WATERSTM PhotodiodeArray Detector. Los parámetros de trabajo se han detallado en la tabla 3.1.

3.7.8. Análisis termogravimétrico.

La termogravimetría se define como una técnica en la que el peso de una sustancia, en un ambiente calentado o enfriado a velocidad controlada, se registra en función del tiempo o de la temperatura ^[198]. Esta técnica suministra información de una amplia variedad de investigaciones químicas: calcinación, actividad catalítica, quimisorción, descomposición, desolvatación, hidrosopicidad, cinéticas, reacciones en estado sólido, adsorción-desorción, estabilidad térmica, etc.

Las muestras en polvo, con pesos entre 15 y 30 mg, introducidas en portamuestras de platino se han calentado en flujo de aire o argón (40 mL/min) desde temperatura ambiente hasta 600 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Antes de realizar las medidas se realizó un ensayo en blanco con el portamuestras vacío, para considerarlo como línea de base y poder sustraer ésta a todos los demás experimentos.

3.7.9. Análisis elemental.

El método analítico se basa en la oxidación completa e instantánea de la muestra mediante una combustión flash, la cual convierte todas las sustancias orgánicas e inorgánicas en productos de combustión. Los gases de combustión resultantes pasan a través de un horno de reducción y se llevan a una columna de cromatografía por la cual se hace circular gas (helio), donde los gases se separan y se detectan mediante un detector térmico de conductividad (TCD), el cual ofrece una señal de salida proporcional a la concentración de cada uno de los componentes de la mezcla.

La técnica usada para la determinación del contenido de C, H, N, S, Cl se basa en el método cuantitativo de combustión dinámica flash. Las muestras se colocan en una cápsula de estaño que se sitúa en el tambor donde se purgan mediante una corriente de helio y una vez purgados se introducen en el reactor de combustión. Cuando se introducen en el horno la corriente de helio se enriquece temporalmente con oxígeno puro y la muestra y la cápsula se funden provocando una reacción violenta (combustión flash) en una atmósfera temporalmente rica en oxígeno. Bajo estas condiciones favorables incluso los compuestos resistentes térmicamente se oxidan por completo. La mezcla de gases de combustión pasa sobre una capa de cobre con el fin de eliminar el exceso de oxígeno y reducir los óxidos de nitrógeno a nitrógeno elemental. La mezcla resultante se hace pasar a través de una columna de

cromatografía donde los componentes individuales se separan y se obtiene nitrógeno (N₂), carbono (C), hidrógeno (H₂), azufre (S) y cloro (Cl).

Las muestras fueron analizadas en los centros científicos y tecnológicos de la Universidad de Barcelona utilizando el equipo de análisis elemental Thermo EA 1108 (Thermo Scientific, Milan, Italy) trabajando bajo condiciones estándar recomendadas por el fabricante del equipo que consisten en un flujo de helio de 120 mL/min, un horno de combustión a 1000 °C, una columna cromatográfica operando a 60 °C y un a corriente de oxígeno de 10 mL a 100 kPa.

3.7.10. FTIR

La espectroscopia infrarroja debe sus siglas del inglés (Fourier Transform Infrared Spectroscopy). La incidencia de un haz de luz infrarroja sobre un material no provoca transiciones electrónicas, al no tener suficiente energía, pero sí puede promover transiciones vibracionales moleculares, siempre y cuando la energía sea la necesaria. Esta energía depende del tipo de átomos y del tipo de enlaces que los mantiene unidos.

La espectroscopia infrarroja es una técnica de gran utilidad en la caracterización de materiales mesoporosos, ya que no sólo confirma la presencia de los grupos orgánicos presentes en los puentes sino también la efectividad de los procesos de extracción realizados para la eliminación del tensioactivo.

Las muestras fueron analizadas en los centros científicos y tecnológicos de la Universidad de Barcelona utilizando el equipo Thermo Scientific Nicolet iZ10, ATR diamante y el detector DTGS con una resolución de espectro de resolution 4 cm⁻¹ y un rango de espectro de 4000 a 525 cm⁻¹.

3.7.11. Difracción de luz laser

Para la determinación del tamaño de gota se utilizó el Difractómetro Mastersizer 2000 modelo APA 2000 (Malvern), con una unidad de dispersión Hydro 2000G, láseres de luz roja y azul de 630 y 466 nm respectivamente y rango de medida de 0,1 a 1000 µm. Las muestras fueron diluidas en agua destilada y dispersadas a una velocidad constante de 2100 rpm mediante la unidad de dispersión. Esta unidad consiste en un agitador de hélice con el que se consigue un flujo constante de partículas a través de

la celda por donde pasa el haz. El control de la dilución se realiza mediante el ajuste de la obscuración, el ajuste de nivel de turbidez. La turbidez se utiliza para controlar la concentración de partículas que atraviesa la celda de medida evitando así fenómenos de dispersión múltiple.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Síntesis y caracterización de materiales mesoestructurados mediante la ruta CSA. Influencia de las variables de composición y de preparación.

Los materiales mesoporosos se caracterizan por tener unas elevadas superficies específicas y por la posibilidad que ofrecen de modificar sus propiedades con pequeños cambios en los parámetros de síntesis. De manera que las características físico-químicas de los materiales pueden ser escogidas no sólo con la elección del tensioactivo que proporciona la plantilla para los mesoporos sino también mediante la elección de otros parámetros de síntesis. Los parámetros se pueden dividir en dos grupos. El primer grupo hace referencia a los factores químicos que conciernen a los reactivos, aditivos y solventes (variables de composición), mientras que el segundo grupo se refiere a las variables de preparación. Como se ha descrito en el apartado 1.2.5, en la síntesis de materiales mesoestructurados mediante la ruta de la autoagregación cooperativa se parte de una concentración de tensioactivo que origine una solución micelar.

En realidad, la naturaleza de los tensioactivos no iónicos utilizados en la síntesis de los materiales es fundamental y se ha demostrado que el número de óxidos de etileno de las cadenas del tensioactivo es determinante en el tipo de mesoestructura que se obtiene ^{[39] [199-200]}.

La fuente de sílica también tiene un efecto de elevada importancia. En las síntesis habituales se usan TEOS y TMOS que protagonizan dos reacciones competitivas, hidrólisis y condensación, con la liberación de alcohol que puede dificultar la formación del material como se ha esquematizado en el apartado 1.2. El medio en el que se sintetiza el material también es relevante ya que el pH modifica la velocidad de condensación de la sílica. Existen diferentes rutas de formación del material silíceo dependiendo de si se trabaja en medio ácido o básico. Además, el valor de pH puede alterar la morfología de las partículas ^[201-202], debido a que el contraíón del ácido puede cambiar la forma de las micelas de tensioactivo ^{[32][201][203]}.

El segundo grupo de parámetros de síntesis, como se ha dicho, hace referencia a los factores físicos que están unidos a las condiciones experimentales externas (o

variables de preparación), como el tiempo de reacción, la temperatura del tratamiento hidrotérmico y la duración del mismo.

El uso de silicato de sodio ha sido descrito con anterioridad por diferentes autores ^[204-207] con el fin de reemplazar el TEOS o el TMOS como fuente de sílica para la síntesis de estos materiales debido al bajo precio del primero frente al de estos últimos. El uso de una solución de silicato de sodio es un primer paso de cara a la mejora de la viabilidad industrial de la síntesis de los materiales mesoporosos. Los experimentos llevados a cabo se han realizado a partir del trabajo de Stucky et al. ^[205] que propuso una síntesis basada en el método CSA con el fin de obtener materiales mesoporosos estructurados del tipo SBA-15 (estructura hexagonal). Para ello se utilizaron 3 g de tensioactivo disueltos en 57,6 g de agua. Tras obtener una disolución clara se añaden 8,8 g de metasilicato de sodio, pero en nuestros experimentos se utiliza otro precursor, una solución de silicato de sodio con un contenido en SiO₂ del 26,5 %. Inmediatamente se añaden 17,7 g de ácido clorhídrico concentrado al 37 %. Tras agitar durante 4 h la mezcla se introduce en la estufa a 105 °C con el fin de que la sílica acabe de polimerizar. EL material es filtrado y lavado con una mezcla de etanol:HCl (1M) 1:1 antes de calcinar. A partir de esta síntesis modelo se han estudiado las diferentes variables de composición y preparación para estudiar su influencia en las propiedades de los materiales, tanto a nivel de estructura de los poros del dominio meso, como en la superficie específica y el diámetro de los poros obtenidos y su distribución, etc.

Se ha trabajado con cuatro tensioactivos, todos no iónicos, debido a que estos tensioactivos presentan ventajas importantes comparados con los iónicos desde un punto de vista industrial. Los tensioactivos no iónicos no presentan toxicidad, son biodegradables, y más económicos que los tensioactivos iónicos y son más fáciles de eliminar del material. Los tensioactivos usados pertenecen a dos familias diferentes, los Brij, tensioactivos no iónicos con óxidos de etileno (Brij 35 y Brij 700) y los Pluronic que pertenecen a la familia de los tensioactivos de tribloques de óxidos de propileno y de etileno (Pluronic P84 y Pluronic P123).

Con el fin de realizar un estudio sistemático del efecto de las variables de composición y preparación de los materiales en el rango de trabajo adecuado se deben realizar unos ensayos preliminares. Uno de ellos consiste en la determinación de la

temperatura a la que se deberán calcinar los materiales obtenidos para asegurar que todo el tensioactivo se elimina durante el proceso de calcinación. Para ello se somete una muestra del material obtenido a un análisis termogravimétrico. En la figura 4.1 se muestran los cuatro resultados para los materiales obtenidos con los cuatro tensioactivos de trabajo.

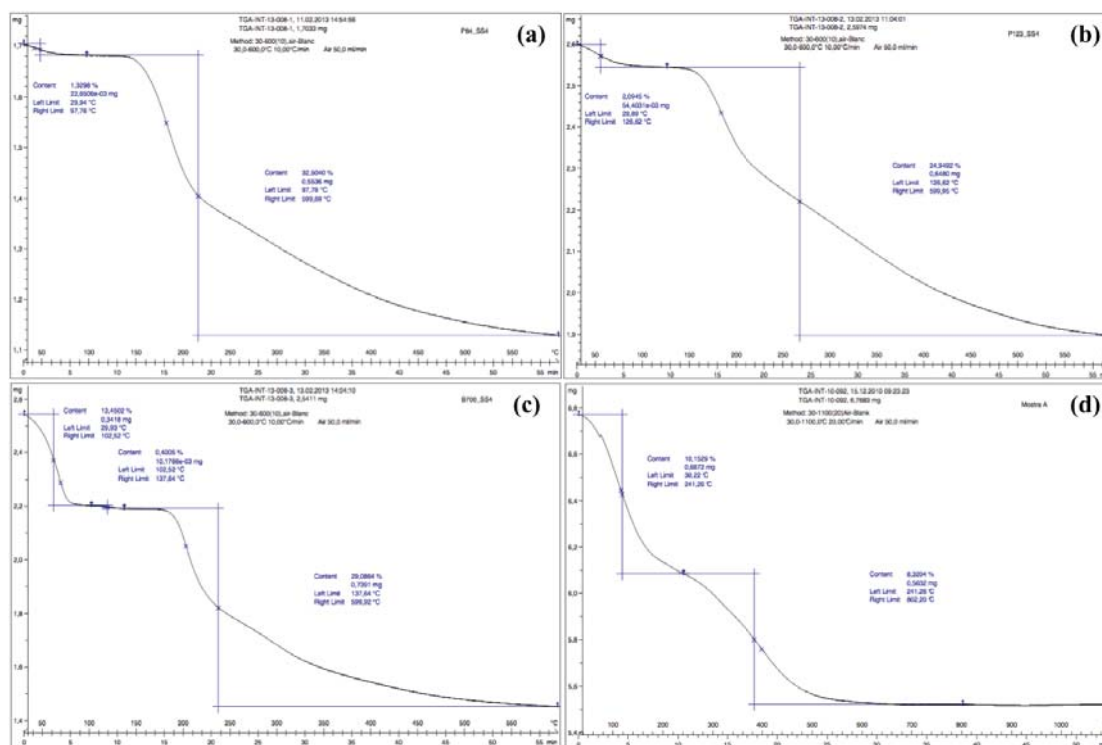


Figura 4. 1. Análisis termogravimétrico para las muestras de material poroso de sílica para los tensioactivos (a) P84, (b) P123, (c) B700 y (d) B35

En todos los casos se pueden observar dos saltos. El primero, alrededor de los 100 °C, corresponde a la evaporación del agua que pudieran contener las muestras. Existe un segundo salto que es el correspondiente a la eliminación del tensioactivo. En todos los casos para una temperatura de 550 °C la totalidad del tensioactivo ha sido eliminada, pudiéndose establecer esta temperatura como la de trabajo para los procesos de calcinación de los materiales.

Durante el proceso de hidrólisis del precursor, en este caso la solución de silicato de sodio, los cationes Na^+ que provienen del precursor se desprenden y se liberan al medio acuoso, al igual que los aniones Cl^- procedentes del HCl concentrado utilizado como fuente de protones para alcanzar el pH ácido deseado para la hidrólisis y

condensación de la sílica. El lavado con etanol y ácido, previo a la calcinación intenta eliminar estos iones con el fin de que no permanezcan en el material.

Para conocer si aún quedan iones presentes en el material (en este caso Na^+ y Cl^-) después de la calcinación, se analiza mediante un análisis elemental donde se obtendrá el porcentaje de aniones Cl^- y por lo tanto se conocerá si el material presenta restos de NaCl en su estructura, es decir impurezas, que podrían distorsionar las propiedades de los materiales. Se obtienen unos resultados de 0,1 % en peso de cloro en el caso del material obtenido con el P84, un 0,31 % en el caso del material del P123, un 3,6 % de cloro cuando se usa el B700 y un 0,41 % de cloro en los materiales obtenidos con el B35. Excepto para el caso del B700 podemos concluir que la presencia de cloro en los materiales sintetizados es prácticamente despreciable mostrando que el proceso de lavado y de calcinación es suficiente para obtener los materiales sin una presencia excesiva de impurezas.

A partir de la síntesis propuesta por el modelo de Stucky et al. ^[34] explicada anteriormente se han variado los parámetros de composición de reactivos y las condiciones de preparación con el fin de estudiar su influencia en las características de los materiales para cumplir con el objetivo 1 mencionado en este trabajo relativo a la síntesis, caracterización y evaluación de las propiedades de los materiales en función de las variables de preparación y de composición.

4.1.1. Influencia de las variables de composición.

4.1.1.1. Influencia de la concentración de tensioactivo.

La tabla 4.1 muestra los experimentos realizados para el estudio de la influencia de la concentración de tensioactivo en el área específica del material. La cantidad de tensioactivo utilizada fue variada en el rango de 1g hasta 10 g en el caso de que fuera posible sintetizar el material. En todos los experimentos se utilizaron unas cantidades constantes de agua de 60 g, 8,8 g de solución de silicato de sodio, 17,7 g de catalizador y el tiempo de reacción fue de 4 h seguido de un período de 72 h de condensación a 105 °C.

Experimento	Tensioactivo (g)	S _{BET} (m ² /g)				Diámetro (nm)			
		P84	P123	B700	B35	P84	P123	B700	B35
SS1	1	678	539	583	474	4,01	4,41	5,29	4,16
SS2	3	600	416	545	337	4,93	4,39	3,39	4,40
SS3	7	313	110	359	288	3,04	7,71	5,91	4,99
SS4	10	370	63	-	-	8,74	19,09	-	-

Tabla 4. 1. Experimentos realizados para el estudio de la influencia de la concentración de tensioactivo.

En el caso de los dos tensioactivos de la familia de los Brij fue imposible poder sintetizar el material usando una cantidad de tensioactivo de 10 g, ya que durante la etapa de condensación de la sílica a la temperatura de 105 °C en lugar de formarse un precipitado de color blanco se producía un precipitado oscuro relacionado con el deterioro o degradación parcial del tensioactivo. La figura 4.2 muestra la evolución de la superficie específica de los materiales obtenidos con la cantidad de tensioactivo.

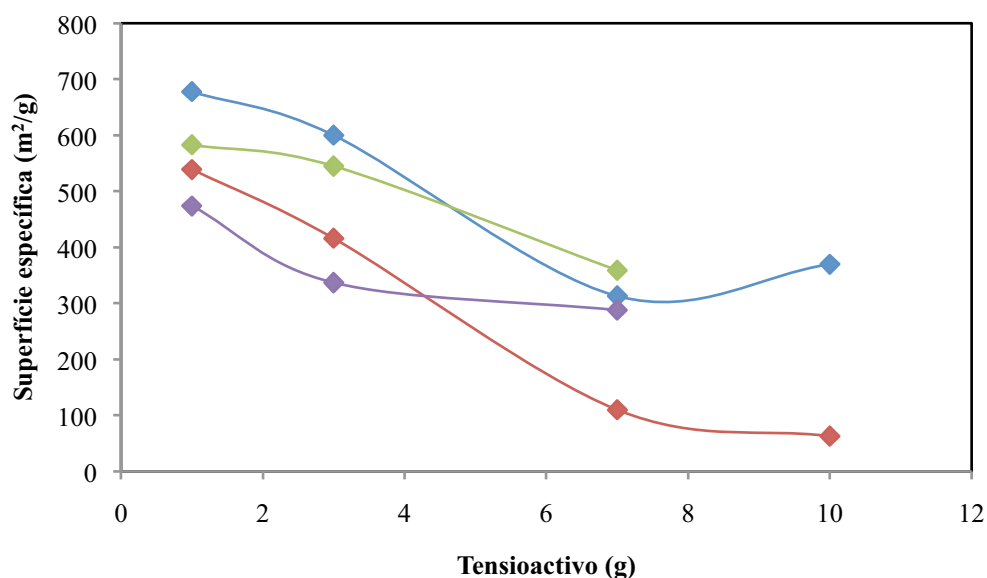


Figura 4. 2. Influencia de la concentración de tensioactivo (azul) P84, (rojo) P123, (verde) B700 y (lila) B35 sobre el área específica de los materiales obtenidos.

Para los cuatro tensioactivos se puede observar la misma tendencia, que corresponde a un descenso de la superficie específica de los materiales al aumentar la cantidad de tensioactivo utilizada. El descenso más importante se observa en los materiales sintetizados con el uso de tensioactivos de la familia Pluronic, en este caso el P84 y el P123.

La figura 4.3 presenta las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno para los materiales obtenidos.

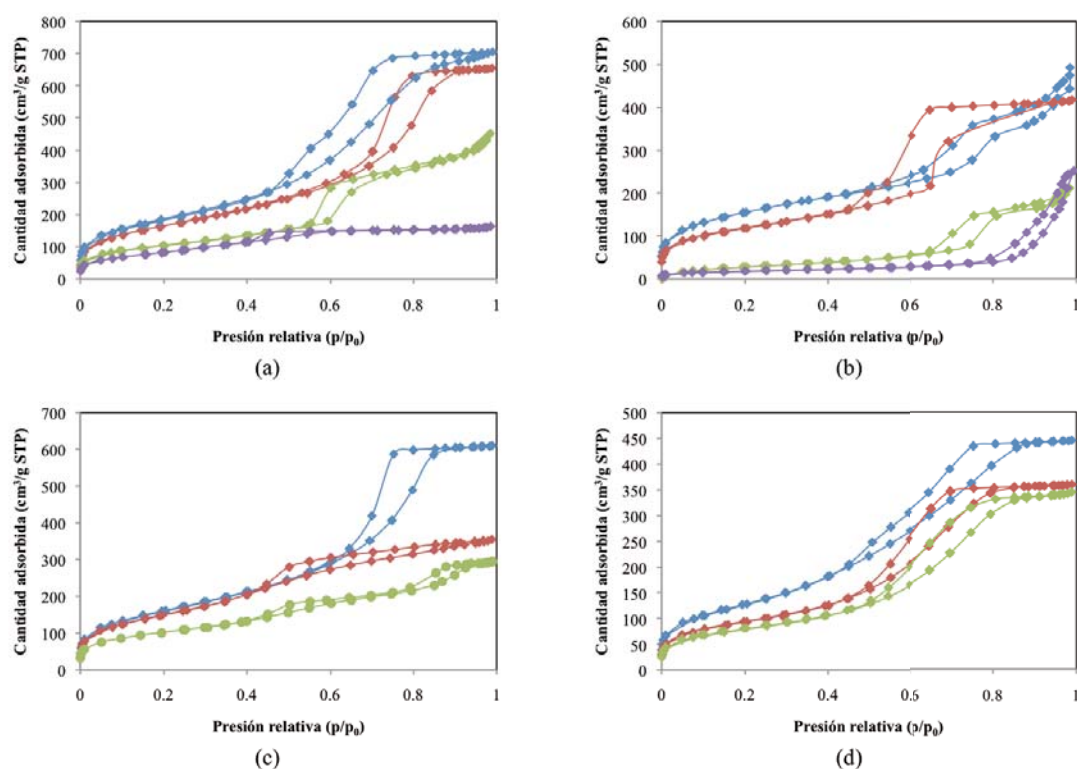


Figura 4. 3. Evolución de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno para los materiales SS1 (azul), SS2 (rojo), SS3 (verde) y SS4 (lila) para los materiales (a) P84, (b) P123, (c) B700 y (d) B35.

Se puede observar cómo para todos los casos los experimentos SS1 y SS2 correspondientes a una menor cantidad de tensioactivo utilizado presentan ciclos de histéresis más anchos y en un intervalo de presiones relativas estrechas indicando la uniformidad del tamaño de los mesoporos como se observa en la figura 4.4. La forma mayoritaria de las isothermas corresponde a las isothermas de tipo IV típicas de materiales mesoporosos que presentan un ciclo de histéresis relativamente ancho a partir de valores de presión relativa superiores a 0,42.

En la figura 4.4 se presentan las distribuciones para los tamaños de poro de los materiales obtenidos.

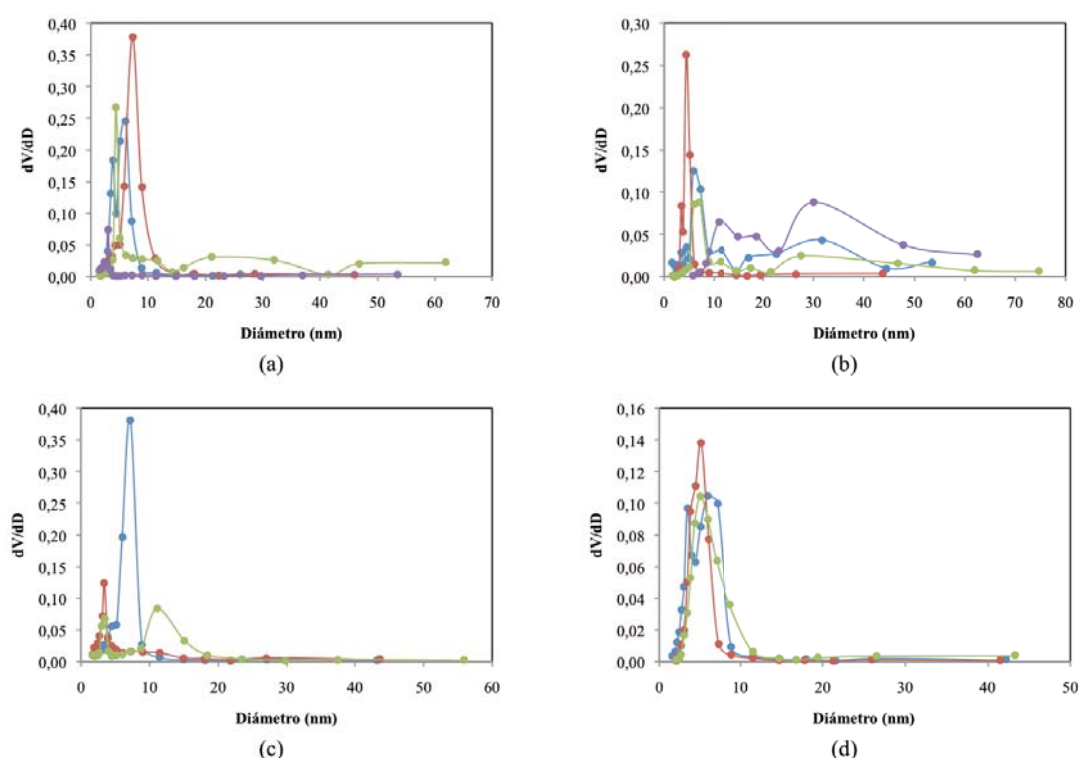


Figura 4. 4. Distribuciones de los tamaños de poro para los materiales SS1 (azul), SS2 (rojo), SS3 (verde) y SS4 (lila) para los materiales (a) P84, (b) P123, (c) B700 y (d) B35.

En el caso de los materiales obtenidos con el tensioactivo P84 las cuatro muestras presentan una distribución estrecha de tamaño alrededor de los 4 nm, excepto para el material obtenido con el uso de 10 g de P84, donde la distribución no es tan uniforme y conlleva un aumento del diámetro medio de los mesoporos a alrededor de los 8 nm. En el caso del material obtenido con el P123 se aprecia de manera más evidente la pérdida de homogeneidad en los diámetros de los mesoporos obtenidos al aumentar la concentración de tensioactivo utilizada. En el caso de la utilización de 10 g de P123 la distribución de los diámetros de los mesoporos no es uniforme y presenta un máximo alrededor de los 30 nm (línea lila de la figura 4.4b). El diámetro medio de los mesoporos también aumenta en el caso de los tensioactivos de la familia Brij, al pasar de 1 g a los 7 g como queda resumido en la tabla 4.1. Con el objetivo de determinar si el aumento del diámetro se debe a una pérdida de orden en la mesoestructura del

material los materiales fueron sometidos a TEM para observar la posible estructura de la fase meso.

La figura 4.5 muestra imágenes de TEM de los materiales obtenidos con diferentes cantidades de P84.

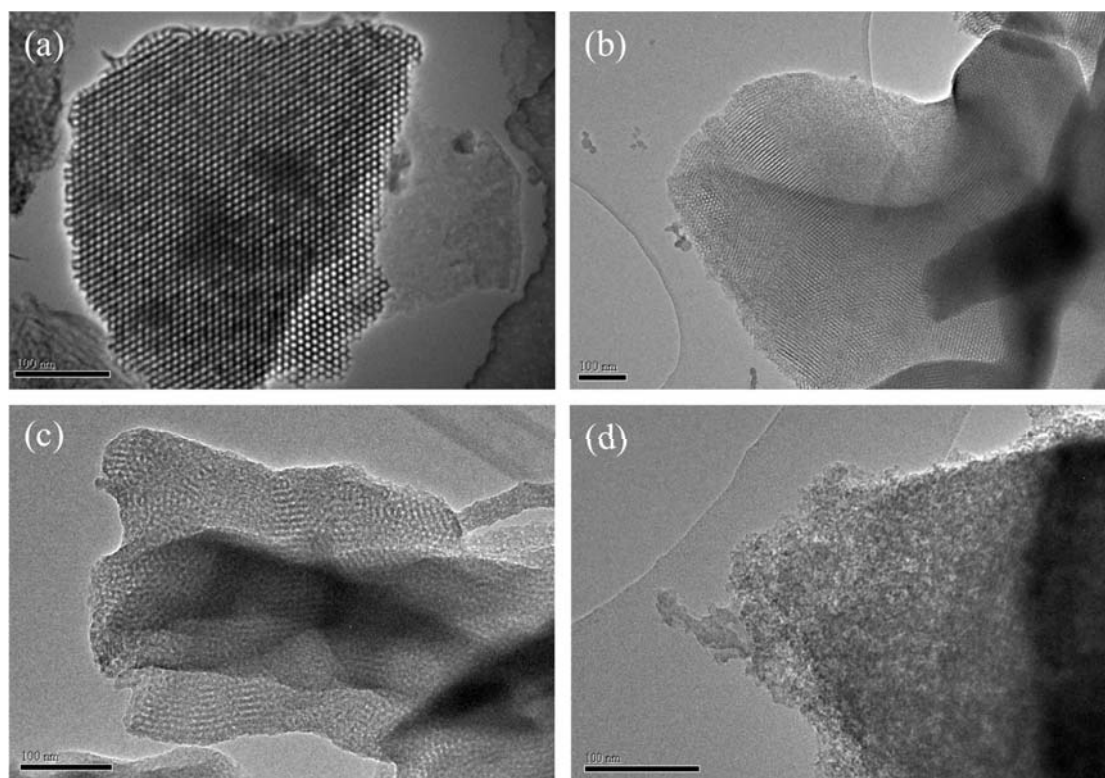


Figura 4. 5. Imágenes de TEM para los materiales sintetizados con el tensioactivo P84. (a) SS1, (b) SS2, (c) SS3 y (d) SS4.

De acuerdo con estos resultados parece que una elevada concentración de tensioactivo afecta negativamente a la ordenación de los poros en el material, y sugiere que el proceso de autoagregación cooperativa se ve afectado. Al aumentar la concentración de tensioactivo se produce una pérdida progresiva del orden en los mesoporos como muestra la figura 4.5, ya que para valores de tensioactivo de 1 g y de 3 g (figura 4.5a y b) los materiales proporcionan imágenes donde se ve la clara ordenación de los mesoporos, mientras que para la imagen 4.5 c el orden ya no parece tan evidente y para la imagen 4.5 d las fotografías tomadas muestran que los poros están completamente desordenados. Las imágenes de TEM para los materiales sintetizados con los tensioactivos P123, B700 y B35 se encuentran en el Anexo I y siguen la misma tendencia que las de la figura 4.5.

Con el fin de poder discernir la estructura de los poros se sometieron las muestras correspondientes al material SS2 -que es el material sintetizado con las condiciones de referencia de Stucky et al. y sobre el cual se variarán los parámetros de síntesis de los cuatro tensioactivos- a SAXS obteniendo los difractogramas mostrados en la figura 4.6.

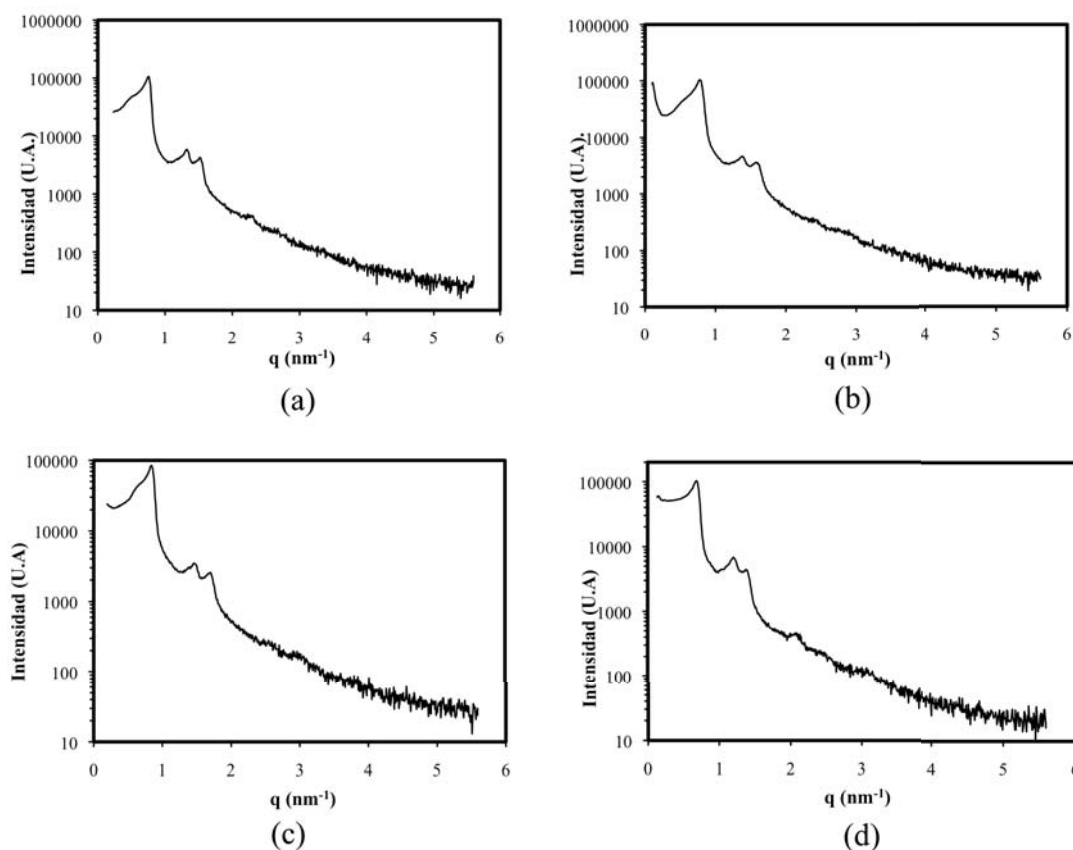


Figura 4. 6. Difractogramas de SAXS para los materiales SS2 obtenidos con (a) P84, (b) P123, (c) B700 y (d) B35.

En los cuatro casos se observan tres picos muy claros que poseen una relación de espaciados de $1:\sqrt{3}:\sqrt{4}$ que se corresponde a una estructura hexagonal entre otras. Las otras estructuras que proporcionan esta relación de picos son las cúbicas micelares Fm3m o Pm3n. La imagen de TEM de la figura 4.5a mostraba una ordenación indiscutiblemente hexagonal debido a la estructura tipo de panel de abeja típica de las estructuras hexagonales. Por este motivo se puede concluir que lo más probable es que la estructura ordenada del P84 sea hexagonal. En los otros casos, también es bastante probable que se trate de la ordenación hexagonal ya que se forma con más

frecuencia durante los procesos de síntesis CSA debido a la gran estabilidad que presenta esta estructura. En el caso del experimento B35_SS2 (figura 4.6 d) sí que parece que pueda haber un cuarto pico e incluso un quinto pico pero los espaciados no concuerdan con ninguno de los correspondientes a las estructuras conocidas. Stucky et al. determinaron que la estructura para el B35 era una cúbica $Pn3m$ pero en este caso parece que la hexagonal sea la más probable ya que no se ha podido observar la relación de espaciados concordante a esta estructura cúbica.

De acuerdo con estos resultados, Schulz-Ekloff et al. ^[208] describió una ordenación pobre de los materiales cuando la concentración de tensioactivo era alta, de manera que la polimerización de la sílica ocurría de una manera amorfa, como se ha observado en este caso gracias a las imágenes de TEM (figura 4.5). En nuestra opinión, para poder obtener una estructura ordenada la polimerización debe ocurrir cuando los núcleos de condensación crecen en una dimensión, formando cilindros largos que se ordenan en un empaquetamiento hexagonal. El número de núcleos de condensación para la ruta CSA depende de la concentración de tensioactivo. Cuando la concentración de tensioactivo es demasiado elevada, fijados unos valores para el agua y la solución de silicato de sodio, aparecen muchos núcleos de condensación, es decir, muchas micelas de tensioactivo que se estorban unas a otras y no se permiten crecer demasiado unidimensionalmente. Esto provoca que la sílica no pueda polimerizar bien alrededor y sólo se formen pequeños cilindros que no pueden empaquetarse de forma hexagonal adecuadamente.

En el Anexo I correspondiente a la sección de materiales mesoporosos se encuentran las imágenes de SEM de los materiales obtenidos. Se puede observar cómo el aumento de tensioactivo no modifica la macromorfología de los materiales de sílica mesoporosos y sólo afecta a nivel de estructura meso.

4.1.1.2. Influencia de la concentración de solución de silicato de sodio.

La tabla 4.2 muestra los experimentos que se llevaron a cabo con el fin de estudiar la influencia de la concentración de precursor en las propiedades de los materiales obtenidos. Se trabajó en un rango de utilización de solución de silicato de sodio de 2,8 g a 15,8 g. En todos los experimentos se utilizaron unas cantidades constantes de agua

de 60 g, 3 g de tensioactivo, 17,7 g de catalizador y el tiempo de reacción fue de 4 h seguido de un período de 72 h de condensación a 105 °C.

Experimento	Solución silicato de sodio (g)	S _{BET} (m ² /g)				Diámetro (nm)			
		P84	P123	B700	B35	P84	P123	B700	B35
SS5	2,8	777	670	599	460	3,48	4,14	5,55	4,43
SS6	5,8	627	458	540	450	4,65	5,51	3,07	4,29
SS2	8,8	600	416	545	337	4,93	4,39	3,39	4,40
SS7	10,8	373	287	343	364	4,45	4,30	3,55	2,88
SS8	15,8	289	239	169	112	5,96	8,81	5,81	15,7

Tabla 4. 2. Experimentos realizados para el estudio de la influencia de la concentración de solución de silicato de sodio.

La figura 4.7 muestra el área específica de los materiales obtenidos en función de los gramos de solución de silicato de sodio utilizados. Se puede observar cómo para los cuatro tensioactivos al añadir más precursor el área específica disminuye. El comportamiento de los materiales sintetizados con diferentes tensioactivos es muy similar en todos los casos y para el uso de 2,8 g de silicato de sodio se obtienen valores de superficie específica bastante elevados, llegando casi a 800 m²/g. En el caso de un uso elevado de precursor se observa que el área específica es muy baja y lleva asociado un diámetro medio de los mesoporos que en casi todos los casos supera el doble del diámetro de poro de los otros materiales obtenidos con menor cantidad de solución de silicato de sodio.

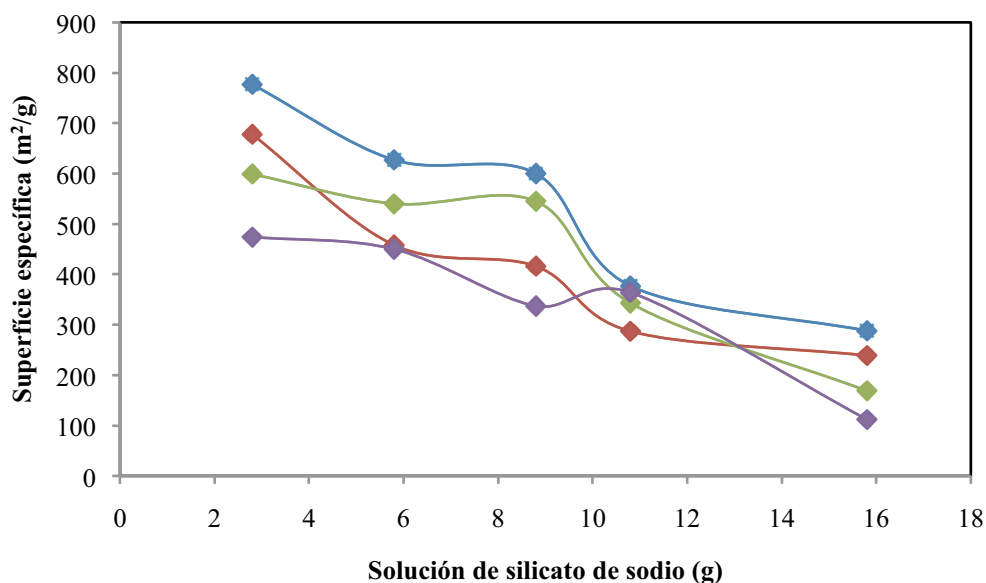


Figura 4. 7. Influencia de la concentración de solución de silicato de sodio (azul) P84, (rojo) P123, (verde) B700 y (lila) B35 sobre la superficie específica de los materiales obtenidos.

Este comportamiento es muy parecido al observado en el estudio de la influencia de tensioactivo, y como se muestra en la figura 4.8, las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno también presentan ciclos de histéresis más anchos para los tres primeros experimentos. En el caso de los materiales obtenidos a partir de los tensioactivos de la familia Brij se observa cómo el aumento de la concentración de precursor tiene una mayor influencia ya que la superficie específica a la mayor concentración del mismo no llega a 200 m²/g y las isothermas de adsorción-desorción muestran un ciclo de histéresis muy estrecho, casi inexistente, que no es propio de los materiales mesoporosos estructurados.

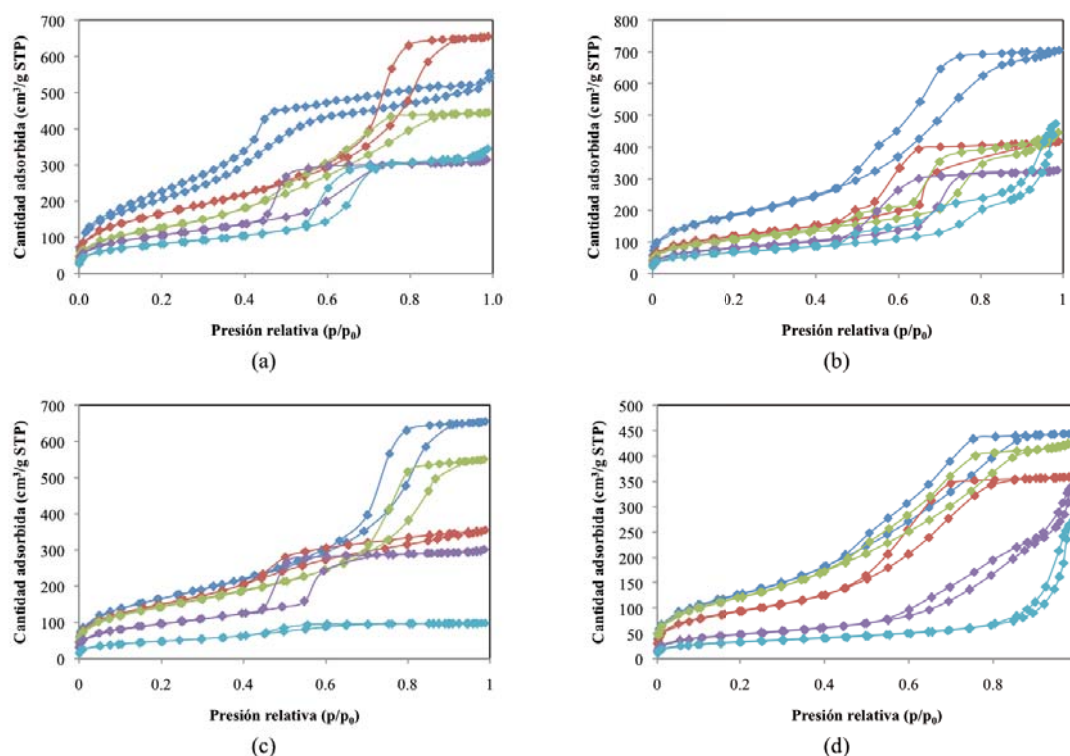


Figura 4. 8. Evolución de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno para los materiales SS5 (azul), SS6 (verde), SS2 (rojo), SS7 (lila) y SS8 (azul celeste) para los materiales (a) P84, (b) P123, (c) B700 y (d) B35.

El volumen adsorbido experimenta un gran incremento para los primeros experimentos debido al fenómeno de condensación capilar dentro de los mesoporos indicando que existe una gran cantidad de los mismos. El valor al que se produce este salto determina el tamaño de los mesoporos y cuanto mayor es el escalón más pequeña es la distribución de tamaño de los mesoporos, como se muestra en la figura 4.9. Se puede observar cómo al aumentar la cantidad de solución de silicato de sodio aumenta el diámetro de los mesoporos y se pierde la distribución estrecha, indicando que la estructura va perdiendo orden. En el caso del tensioactivo B35 puede verse cómo las distribuciones de los tamaños de los mesoporos son anchas y entre los 30 y 40 nm. Seguramente estos resultados son un indicativo de que el orden de los mesoporos se ha visto afectado ya que si el material presenta una estructura ordenada en su fase meso las distribuciones de los diámetros de los poros son estrechas y uniformes de acuerdo con la estructura correspondiente.

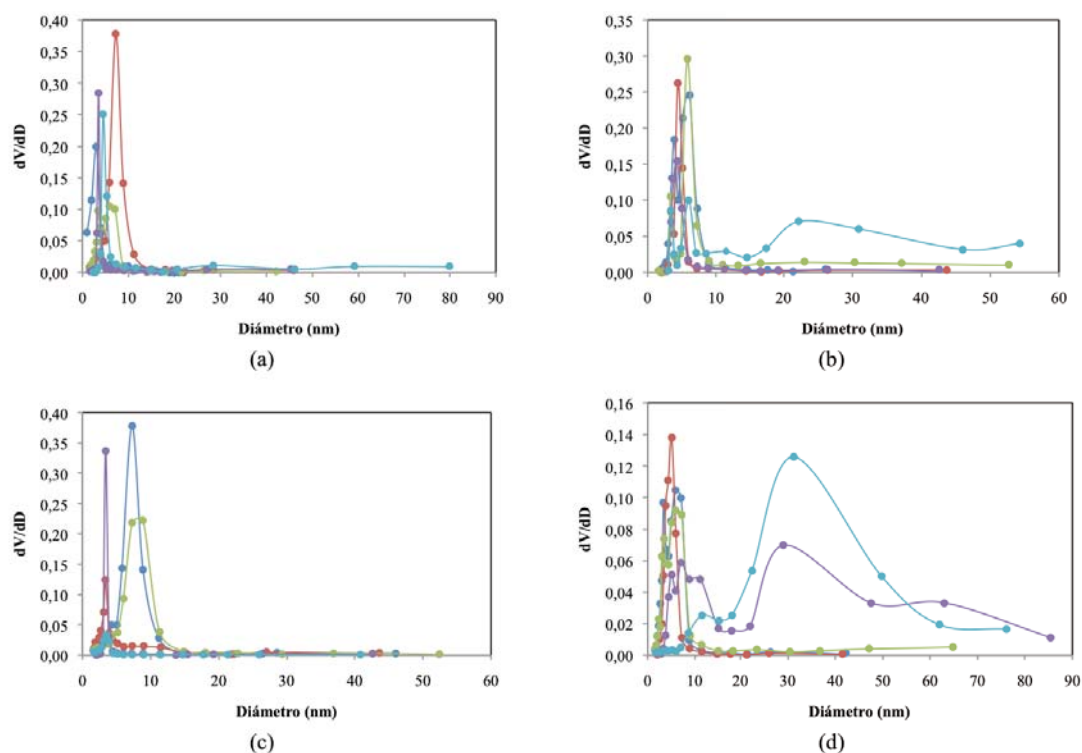


Figura 4. 9. Distribución de los diámetros de poro para los materiales SS5 (azul), SS6 (verde), SS2 (rojo), SS7 (lila) y SS8 (azul celeste) para los materiales (a) P84, (b) P123, (c) B700 y (d) B35.

La figura 4.10 muestra la evolución de las imágenes obtenidas mediante el microscopio electrónico de transmisión de los materiales sintetizados con el tensioactivo P84 con el incremento de la cantidad de solución de silicato de sodio utilizada.

En las imágenes (a), (b) y (c) se puede observar una ordenación completa y en las imágenes (a) y (c) la disposición típica de panel de abeja de las estructuras hexagonales. Para el experimento con 10,8 g de solución de silicato las imágenes presentan zonas ordenadas y zonas desordenadas mientras que para el caso de 15,8 g de solución de silicato de sodio se observan mesoporos pero no se aprecia que tengan una disposición ordenada en el espacio. Este comportamiento ha sido previamente descrito por Stébe et al. ^[209].

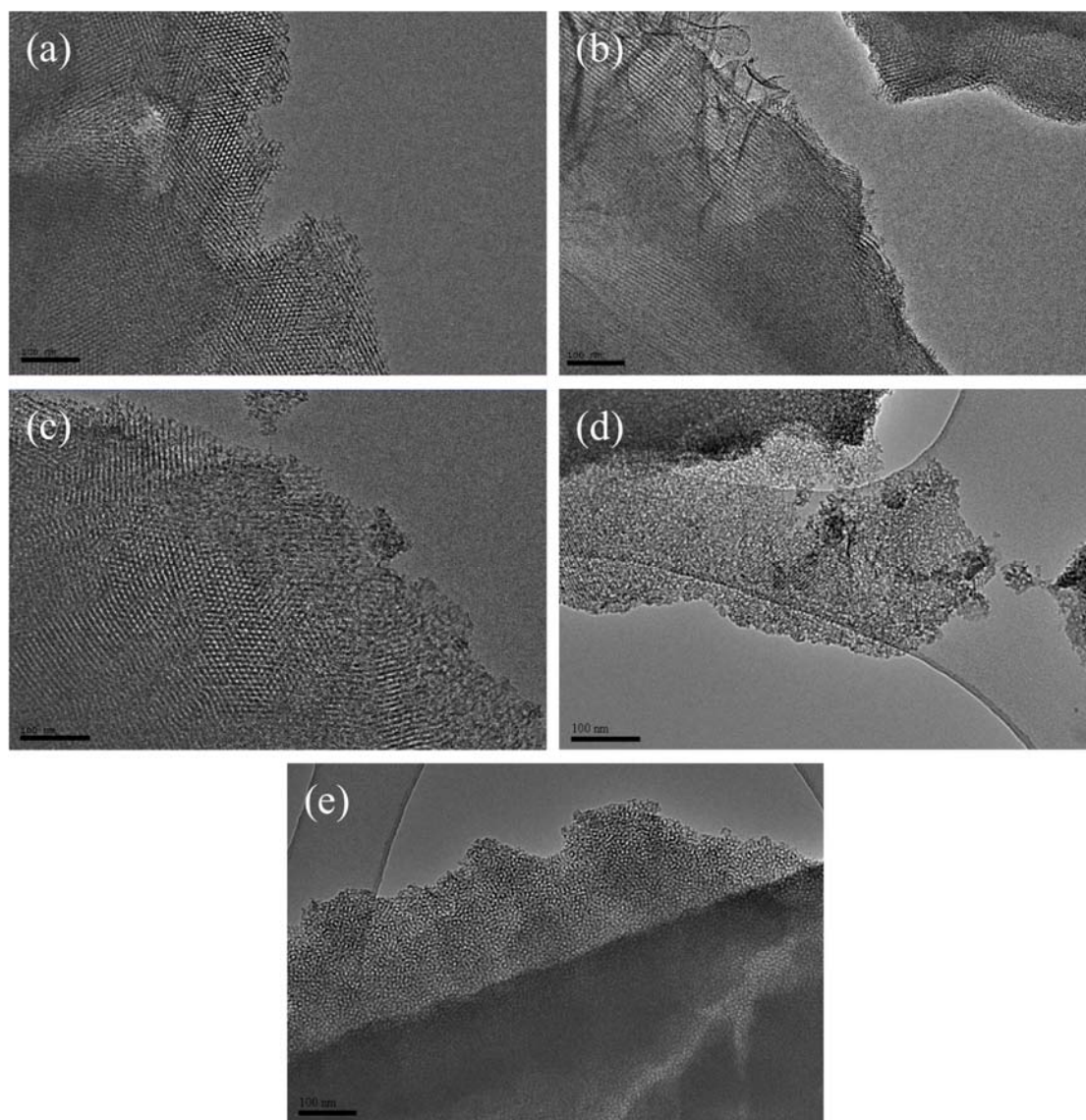


Figura 4. 10. Imágenes de TEM para los materiales obtenidos con el tensioactivo P84 para los experimentos (a) SS5, (b) SS6, (c) SS2, (d) SS7 y (e) SS8.

usando un sistema basado en tensioactivos fluorados, donde elevadas concentraciones de precursor fueron usadas y se asumió que únicamente una parte de la sílica interacciona con el tensioactivo para formar una estructura en forma de canal alrededor de las micelas de tensioactivo que da lugar a la estructura hexagonal. El resto de sílica en exceso, que no puede ordenarse alrededor del tensioactivo, precipita de una manera amorfa, de manera que cuanto mayor cantidad de silicato de sodio se tiene menos proporción de mesoporos estructurados en la muestra provocando una disminución del área específica media del material.

Las imágenes obtenidas mediante SEM, que se encuentran en el Anexo I, muestran la morfología de los materiales para el uso de diferentes tensioactivos. Se puede apreciar cómo esta morfología es la misma en el rango de 2,8 g de silicato de sodio a 15,8 g.

4.1.1.3. Influencia de la concentración del ácido clorhídrico.

En la ruta CSA, se añade un ácido a la solución, habitualmente HCl, con el fin de alcanzar $\text{pH} \leq 2$ ^[31-32] para favorecer la reacción de condensación, debido a que a pH de 2-4 la reacción es muy lenta ^[210]. De este modo se produce una condensación homogénea de la sílica alrededor de las micelas de tensioactivo que participarán en la obtención de la estructura deseada.

La tabla 4.3 muestra los experimentos realizados para estudiar la influencia de la concentración de ácido sobre las propiedades de los materiales. El HCl fue utilizado en un rango de 9,7 g a 25,7 g para estudiar su efecto en los materiales obtenidos. En todos los experimentos se utilizaron unas cantidades constantes de agua de 60 g, 3 g de tensioactivo, 8,8 g de solución de silicato de sodio, y el tiempo de reacción fue de 4 h seguido de un período de 72 h de condensación a 105 °C.

Experimento	HCl (c) (g)	S _{BET} (m ² /g)				Diámetro (nm)			
		P84	P123	B700	B35	P84	P123	B700	B35
SS9	9,7	485	387	479	311	4,18	4,76	5,00	3,03
SS10	13,7	578	407	534	368	4,19	4,87	5,17	6,74
SS2	17,7	600	416	545	337	4,93	4,39	3,39	4,40
SS11	21,7	490	289	459	258	3,21	4,34	4,39	5,49
SS12	25,7	485	283	484	334	6,02	4,16	6,18	4,76

Tabla 4. 3. Experimentos realizados para el estudio de la influencia de la concentración de catalizador ácido.

La figura 4.11 muestra el área específica de los materiales obtenidos frente a la concentración de catalizador ácido (HCl). No se aprecia una clara influencia, debido principalmente a que el rango estudiado es muy estrecho a consecuencia de que el pH es un parámetro muy importante en la síntesis de los materiales y que sólo se obtienen materiales mesoporosos ordenados en un rango muy estrecho. El pH está comprendido entre 0,98 y 1,78 para el uso de 25,7 g y 9,7 g de HCl concentrado.

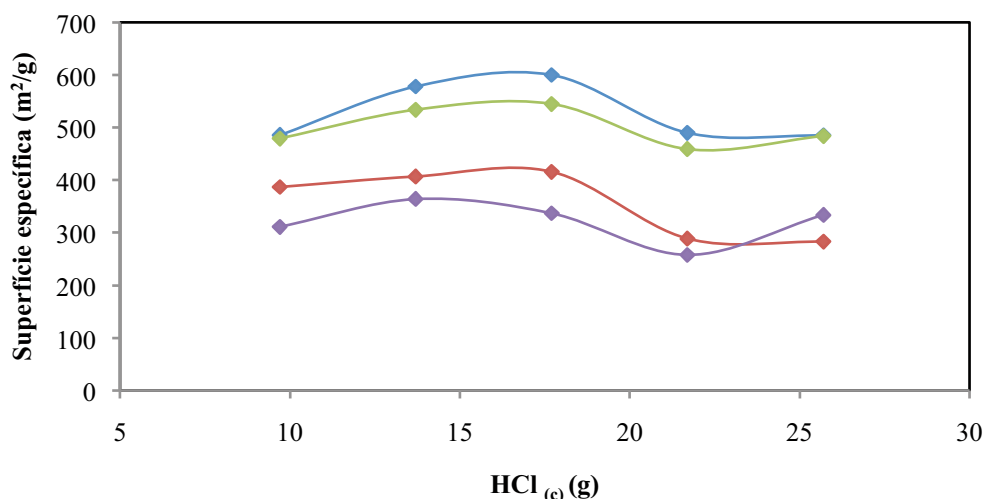


Figura 4. 11. Influencia de la concentración de ácido clorhídrico (azul) P84, (rojo) P123, (verde) B700 y (lila) B35 en la superficie específica de los materiales obtenidos.

Las isothermas de adsorción-desorción de los materiales se muestran en la figura 4.12 y todos los materiales sintetizados con los tensioactivos P84, P123 y B35 muestran ciclos de histéresis amplios indicando una gran presencia de mesoporos. Las isothermas para el tensioactivo B700 son más estrechas pero muy similares entre ellas indicando que no hay influencia de la concentración de HCl en el rango estudiado sobre las isothermas de los materiales resultantes.

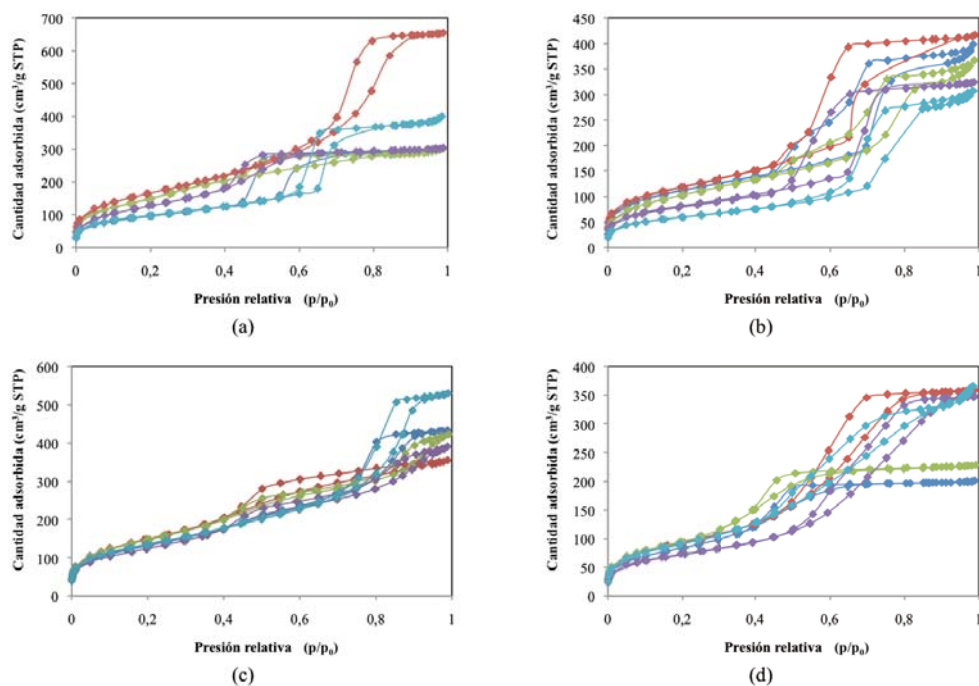


Figura 4. 12. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno para los materiales SS9 (azul), SS10 (verde), SS2 (rojo), SS11 (lila) y SS12 (azul celeste) para los materiales (a) P84, (b) P123, (c) B700 y (d) B35.

La reacción de hidrólisis es dependiente del pH y aumenta cuando aumenta la concentración de HCl. Estudios previos de otros autores sobre la formación de los materiales del tipo SBA-15 han demostrado que las micelas esféricas se convierten en alargadas hasta convertirse en cilindros al ir añadiendo el precursor de sílica ^{[26][211]}. Estas micelas se juntan y forman clusters ordenados hexagonalmente que posteriormente, dan lugar a las partículas y materiales observados. Este acoplamiento ocurre a través de un enlace entre las micelas mediante los grupos hidroxilo durante la condensación de las especies de sílica, y con el tiempo estas paredes se hacen más y más gruesas ^[26].

Una concentración insuficiente de catalizador no permite la correcta hidrólisis y condensación y no permite que las micelas se alarguen ordenándose y la sílica condensa en forma amorfa. Una concentración muy elevada puede provocar una reacción descontrolada y que la condensación no sea uniforme siendo una consecuencia evidente la formación de diferentes distribuciones de tamaño como se muestra en la figura 4.13. Sobre todo en los casos de los materiales B700 y B35 para una mayor cantidad de ácido se observan distribuciones más anchas y con tamaños mayores (figura 4.13 d SS12).

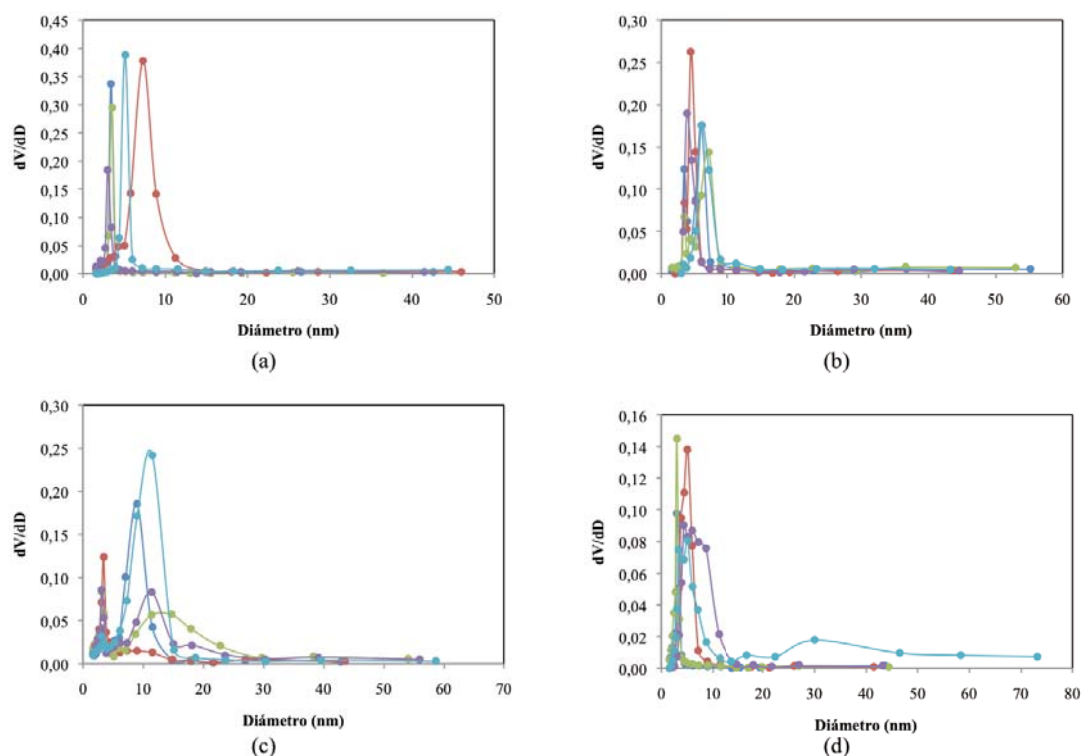


Figura 4. 13. Distribución de los diámetros de poro para los materiales SS9 (azul), SS10 (verde), SS2 (rojo), SS11 (lila) y SS12 (azul celeste) para los materiales (a) P84, (b) P123, (c) B700 y (d) B35.

Estas distribuciones más anchas resultan en un incremento del diámetro medio del mesoporo aunque no se puede establecer una relación entre la cantidad de catalizador utilizada y el diámetro de los mesoporos ya que en función de los resultados mostrados en la tabla 4.3 no hay una dependencia clara y los diámetros son muy parecidos entre sí, llevando a la conclusión de que esta variable estudiada no tiene influencia sobre el diámetro medio del material en el estrecho rango estudiado.

Las imágenes de SEM de los materiales se encuentran en el Anexo I y se puede ver cómo la morfología del material en este caso también permanece invariable ante la modificación del pH del medio en el rango de estudio.

4.1.2. Influencia de las variables de preparación.

4.1.2.1. Influencia del tiempo de reacción.

Los resultados de los experimentos realizados para estudiar la influencia del tiempo de reacción, que varió de 0,5 h hasta 24 h en los materiales obtenidos se muestran en

la tabla 4.4. En todos los experimentos se utilizaron unas cantidades constantes de agua de 60 g, 3 g de tensioactivo, 8,8 g de solución de silicato de sodio, 17,7 g de catalizador y un período de 72 h de condensación a 105 °C.

Experimento	Tiempo de reacción (h)	S _{BET} (m ² /g)				Diámetro (nm)			
		P84	P123	B700	B35	P84	P123	B700	B35
SS13	0,5	378	489	513	455	4,04	4,97	5,18	2,48
SS14	1	438	472	476	501	4,48	4,63	5,02	2,70
SS2	4	600	416	545	337	4,93	4,39	3,39	4,40
SS15	15	372	291	325	333	5,10	5,19	6,31	3,37
SS16	24	261	281	329	325	6,17	4,69	7,40	4,67

Tabla 4. 4. Experimentos realizados para el estudio de la influencia del tiempo de reacción.

La figura 4.14 muestra que para los materiales sintetizados con los tensioactivos P84 y B700 parece que haya un máximo del área específica obtenida a las 4h de reacción, mientras que para el P123 y el B35 el máximo estaría alrededor de 1 h. El tiempo de reacción ha sido estudiado con el fin de determinar el mínimo tiempo necesario para la formación de los materiales mesoestructurados, ya que si se desea obtener estos materiales de manera industrial el poder reducir las típicas síntesis descritas hasta el momento (de alrededor de 24 h) a menos de 1 h sería un paso muy importante de cara a una mejora de la viabilidad industrial.

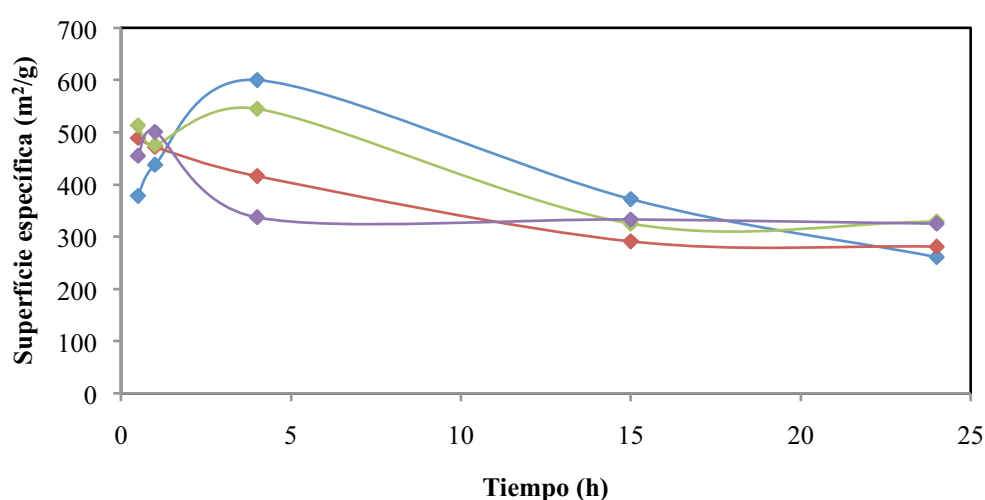


Figura 4. 14. Influencia del tiempo de reacción sobre el área específica de los materiales.
(Azul) P84, (rojo) P123, (verde) B700 y (lila) B35.

No parece que, en ningún caso, alargar el tiempo de reacción por encima de las 4 h mejore en nada la superficie específica, más bien lo contrario. Por otro lado, las isothermas de los materiales (figura 4.15) no presentan diferencias al aumentar el tiempo de reacción, en el rango estudiado, de manera que se podrían realizar las síntesis en periodos de tiempo comprendidos entre las 0,5 h y las 4 h.

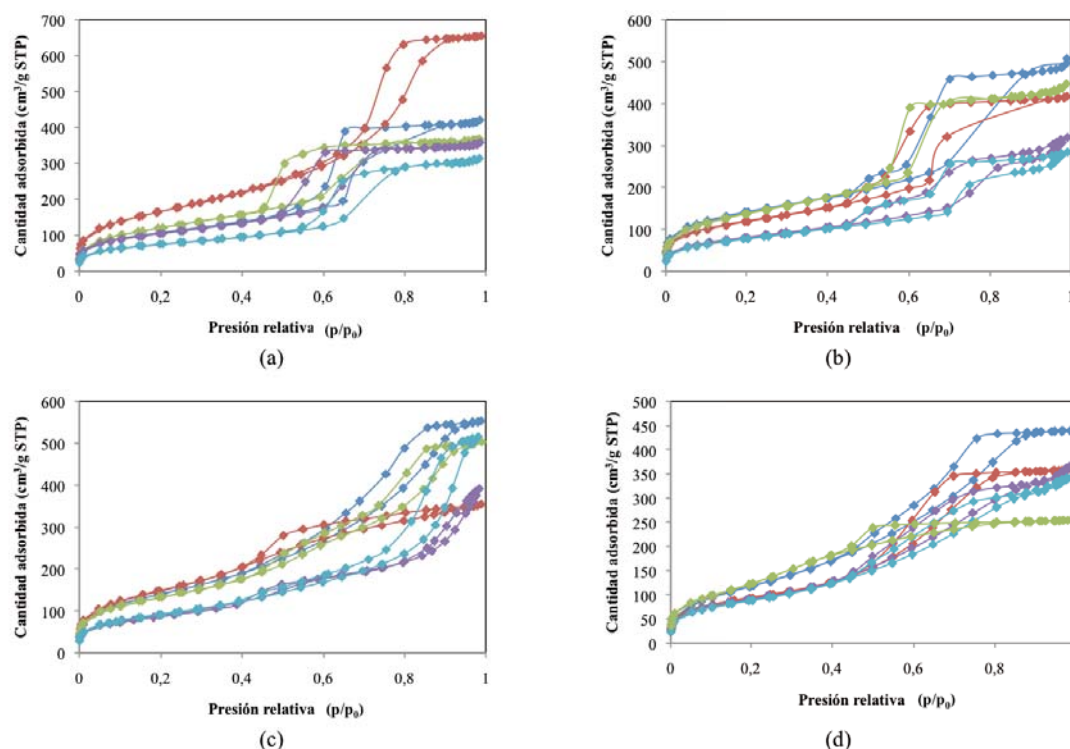


Figura 4. 15. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno para los materiales SS13 (azul), SS14 (verde), SS2 (rojo), SS15 (lila) y SS16 (azul celeste) para los materiales (a) P84, (b) P123, (c) B700 y (d) B35.

Las distribuciones de los tamaños de los mesoporos (figura 4.16) indican que para el caso de los Pluronic un aumento del tiempo de reacción no influye en el diámetro obtenido, manteniendo las distribuciones estrechas alrededor de los 4 nm. En el caso de los tensioactivos de la familia Brij al aumentar el tiempo de reacción más allá de las 4 h se puede apreciar cómo las distribuciones típicas de los materiales mesoporosos se pierden y se obtienen unas distribuciones anchas (sobretudo en el caso del B700) con diámetros medios de mesoporos de hasta 20 nm. Este comportamiento ha sido explicado por Benamor et al. ^[212] que observaron que un incremento en el tiempo de agitación favorece la autoagregación de los tensioactivos formando agregados supramoleculares mayores a las micelas en forma de varilla.

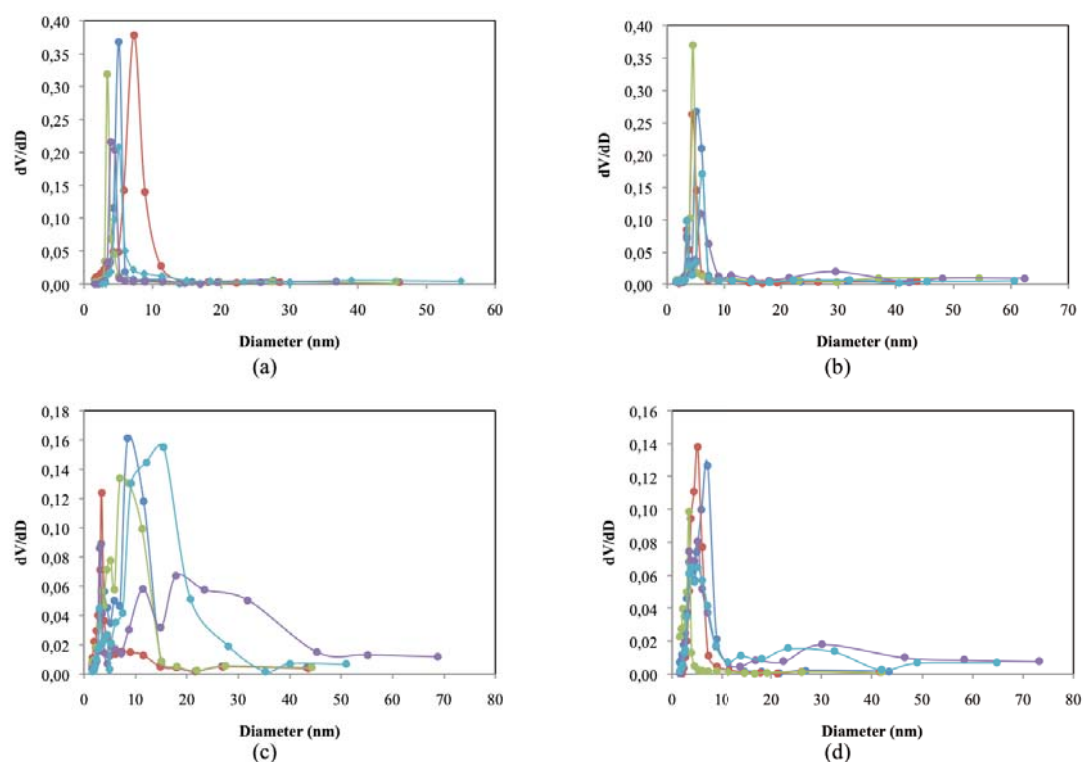


Figura 4. 16. Distribuciones de tamaño de poro para los materiales SS13 (azul), SS14 (verde), SS2 (rojo), SS15 (lila) y SS16 (azul celeste) para los materiales (a) P84, (b) P123, (c) B700 y (d) B35.

En el Anexo I se presentan las fotos obtenidas de los materiales sometidos a TEM para todos los materiales y en todos los casos la mesoestructura estaba ordenada, de manera que se puede concluir que a tiempos de reacción pequeños, pero que aseguren la correcta mezcla de tensioactivo, precursor y catalizador ya se obtienen mesoporos ordenados. Este orden se obtiene principalmente en la etapa de condensación en la estufa a 105 °C, por lo cual es razonable suponer que la estructura se obtenga siempre que el tiempo de mezcla haya sido suficiente para una homogenización adecuada.

Las imágenes de SEM de los materiales obtenidos con el P84 se muestran en la figura 4.17 y para los otros tensioactivos se encuentran en el Anexo I.

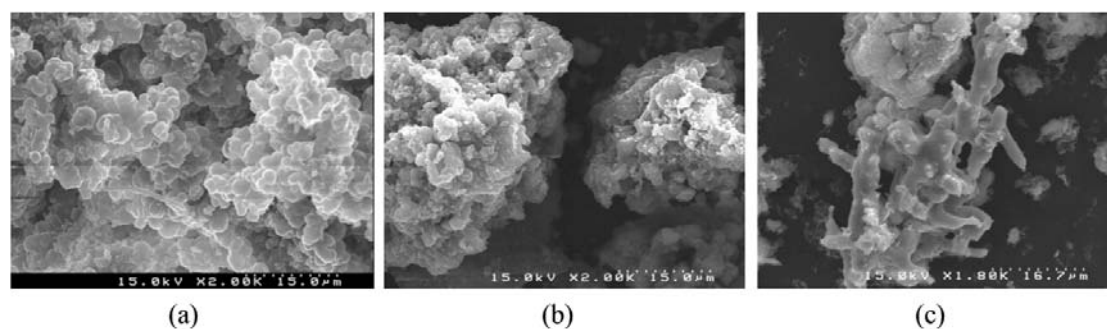


Figura 4. 17. Evolución de la morfología de los materiales obtenidos (SEM)s con el tensioactivo P84 al aumentar el tiempo de reacción a (a) 0,5 h (b) 4 h y (c) 24 h.

Se puede observar el cambio de la morfología de la sílica al aumentar el tiempo de reacción. El material pasa de formar pequeñas esferas aglomeradas las unas con las otras a tener una estructura más alargada que va creciendo al aumentar el tiempo de reacción y se convierte en cilindros, comportamiento observado por Pang et al. [256]. Este resultado demuestra que una agitación continua puede resultar en una coagulación inesperada entre las partículas de sílica en forma de cilindros.

4.1.2.2. Influencia de la temperatura de condensación.

Se llevó a cabo una serie de tres experimentos para cada tensioactivo con el fin de estudiar la influencia de la temperatura de condensación en los materiales. La tabla 4.5 muestra las condiciones experimentales utilizadas. En todos los experimentos se utilizaron unas cantidades constantes de agua de 60 g, 3 g de tensioactivo, 8,8 g de solución de silicato de sodio, 17,7 g de catalizador y el tiempo de reacción fue de 4 h seguido de la condensación a cada una de las tres temperaturas estudiadas.

Experimento	Temperatura (°C)	S _{BET} (m ² /g)				Diámetro (nm)			
		P84	P123	B700	B35	P84	P123	B700	B35
SS17	80	315	319	336	281	4,05	4,62	3,24	8,77
SS2	105	600	416	545	337	4,93	4,39	3,39	4,40
SS18	120	452	440	363	463	6,30	5,93	3,77	4,82

Tabla 4. 5. Experimentos realizados para el estudio de la temperatura de condensación.

El rango de temperaturas se estableció entre 80°C y 120°C. Una temperatura menor no proporcionaba materiales mesoestructurados, y una temperatura mayor, aunque su uso ha sido descrito por diferentes autores ^[204] producía la degradación del tensioactivo de manera que el material recuperado no presentaba el aspecto de polvo blanco típico de los materiales de sílica mesoporosos. Durante la etapa de condensación las micelas de tensioactivo se ordenan mientras que el precursor inorgánico polimeriza alrededor de ellas. Como demostraron Israëlachvili et al. el factor geométrico g depende del área ocupada por el tensioactivo en la superficie de la micela ^[159]. Un aumento de temperatura disminuirá el área ocupada por el tensioactivo en la superficie de la micela ^[213]. Esto conlleva un incremento del factor geométrico de la micela, g , favoreciendo la transición de micelas esféricas a micelas cilíndricas, que darán lugar a los mesoporos ordenados de manera hexagonal.

La figura 4.18 muestra cómo para tres de los cuatro tensioactivos al aumentar la temperatura de condensación aumenta ligeramente la superficie específica de los materiales.

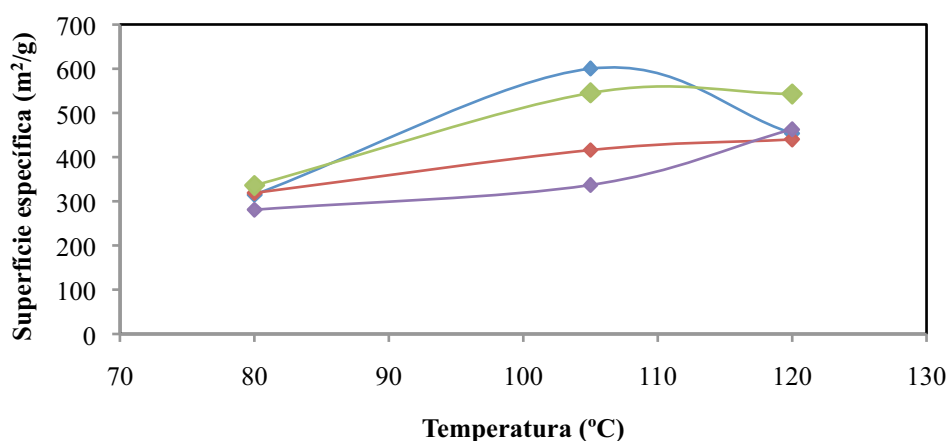


Figura 4. 18. Influencia de la temperatura de condensación respecto a la superficie específica de los materiales obtenidos (azul) P84, (rojo) P123, (verde) B500 y (lila) B35.

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno (figura 4.19) obtenidas para todos los tensioactivos presentan la típica forma de las isothermas de materiales mesoporosos indicando que no hay un cambio significativo en las propiedades de los materiales al aumentar la temperatura de condensación del precursor.

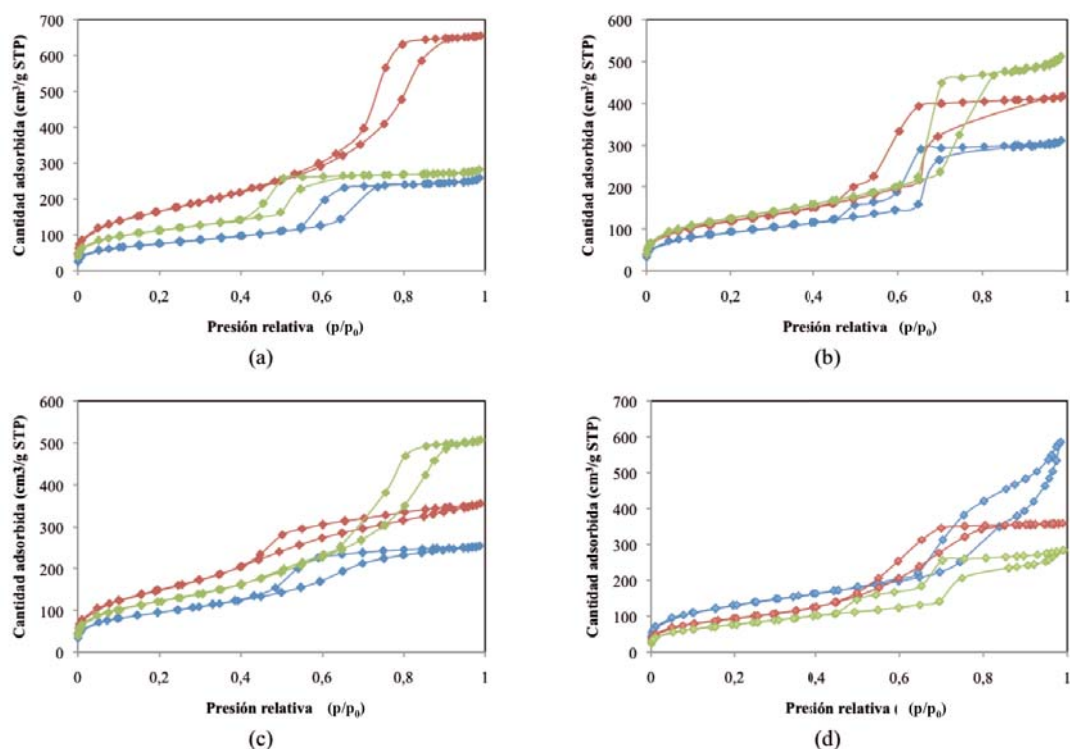


Figura 4. 19. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno para los materiales SS17 (azul), SS2 (rojo) y SS18 (verde) para los materiales (a) P84, (b) P123, (c) B700 y (d) B35.

Las distribuciones de los tamaños de mesoporo de los materiales se muestran en la figura 4.20. En la mayoría de los experimentos el aumento de la temperatura produce un ligero aumento en el diámetro de los mesoporos. En el caso de los materiales obtenidos a partir del tensioactivo B35 cuando se utiliza una temperatura de condensación de 80 °C la distribución de diámetros de poro es ancha y muestra un pequeño pico alrededor a los 30 nm, indicando una posible desestructuración del material en su fase meso.

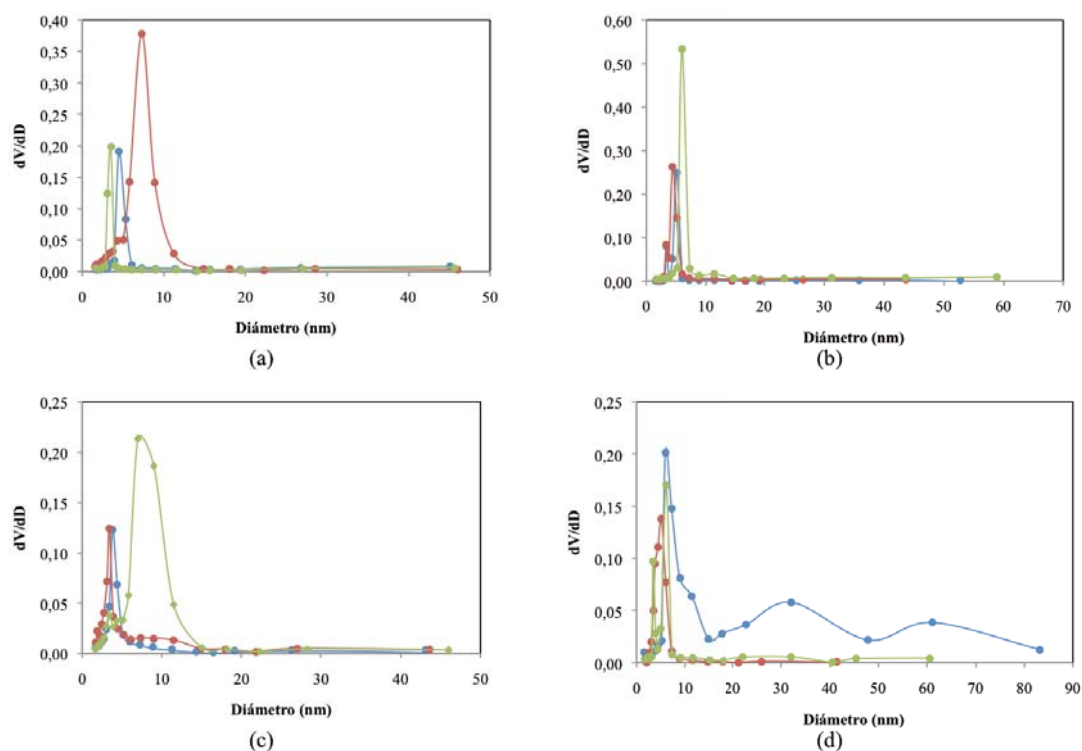


Figura 4. 20. Distribución de los diámetros de los mesoporos para los materiales SS17 (azul), SS2 (rojo) y SS18 (verde) para los materiales (a) P84, (b) P123, (c) B700 y (d) B35.

En el anexo I se muestran las imágenes de TEM y de SEM para los materiales obtenidos en este apartado. En cuanto a la mesoestructura, se puede observar como en todos los casos los poros están ordenados, aunque en el caso de los materiales obtenidos a 80 °C no parece tan evidente como en los demás.

Las imágenes de SEM muestran una morfología similar a la obtenida en los otros experimentos.

4.1.2.3. Influencia del tiempo de condensación.

Con el propósito de evaluar la influencia del tiempo de condensación de los materiales se realizaron los experimentos mostrados en la tabla 4.6. El tiempo de condensación estudiado está dentro del rango de 12 h a 72 h. En todos los experimentos se utilizaron unas cantidades constantes de agua de 60 g, 3 g de tensioactivo, 8,8 g de solución de silicato de sodio, 17,7 g de catalizador y el tiempo de reacción fue de 4 h seguido del período de 12, 24, 36 ó 72 h de condensación a 105 °C.

Experimento	Tiempo de condensación (h)	S_{BET} (m^2/g)				Diámetro (nm)			
		P84	P123	B700	B35	P84	P123	B700	B35
SS19	12	356	281	328	449	4,02	3,76	6,68	3,61
SS20	24	348	407	616	489	4,98	5,73	4,74	3,72
SS21	36	450	394	388	469	4,91	4,26	3,75	4,56
SS2	72	600	416	545	337	4,93	4,39	3,39	4,40

Tabla 4. 6. Experimentos realizados para evaluar la influencia del tiempo de condensación en las propiedades de los materiales.

La figura 4.21 muestra la influencia del tiempo de condensación a 105 °C sobre la superficie específica de los materiales. En trabajos anteriores ^[200] otros autores han observado un ascenso del área específica de los materiales al aumentar el tiempo del tratamiento hidrotérmico. A la luz de nuestros experimentos se puede observar que por norma general sí que al aumentar el tiempo en la estufa aumenta la superficie específica, ya que se proporciona el tiempo necesario para que el proceso de autoagregación se complete totalmente.

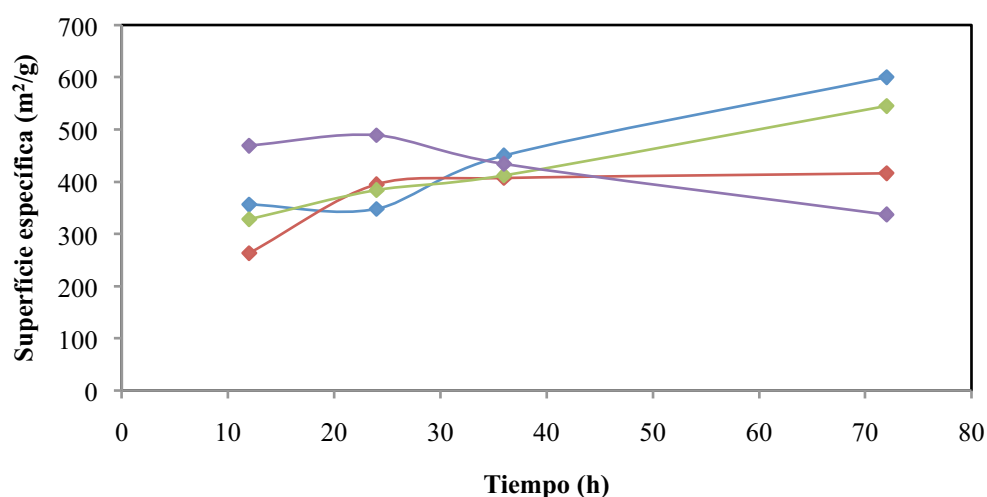


Figura 4. 21. Influencia del tiempo de condensación respecto a la superficie específica de los materiales obtenidos para (azul) P84, (rojo) P123, (verde) B700 y (lila) B35.

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno (figura 4.22) muestran que para los tensioactivos de la familia Pluronic (figura 4.22a y 4.22b) la zona III de la isoterma presenta un escalón estrecho y nítido que proporcionará distribuciones de poro estrechas como se puede comprobar en la figura 4.23.

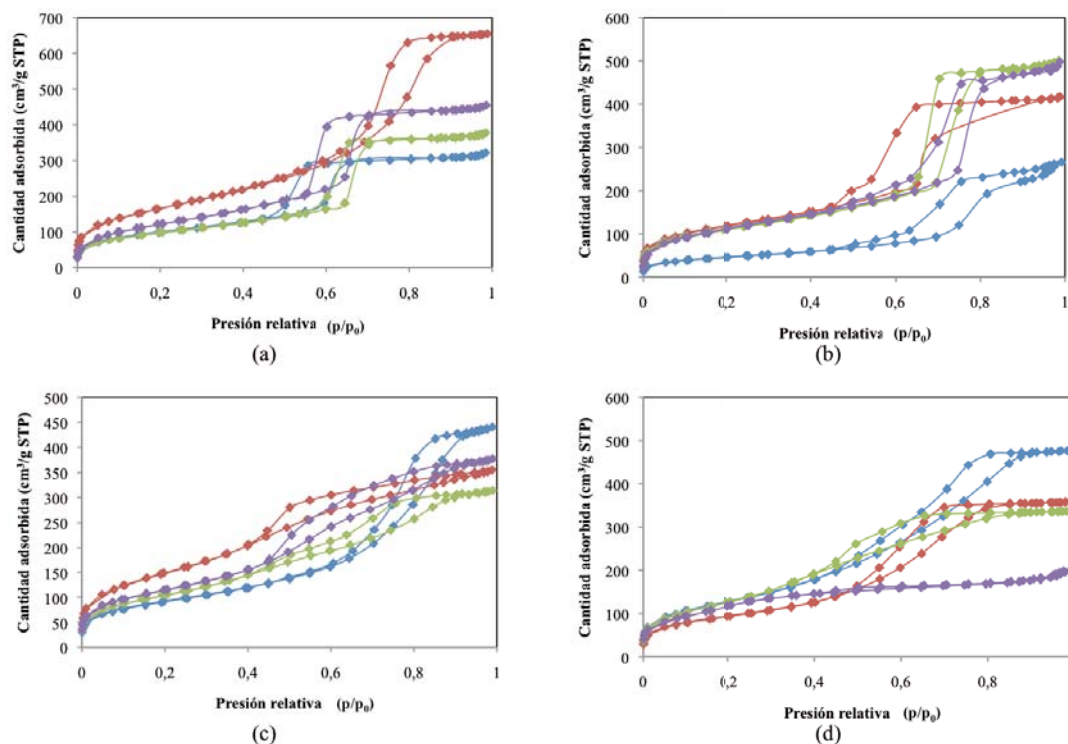


Figura 4. 22. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno para los materiales SS19 (azul), SS20 (verde), SS2 (rojo), y SS21 (lila) para los materiales (a) P84, (b) P123, (c) B700 y (d) B35.

En el caso de los materiales sintetizados a partir de los tensioactivos Brij, las distribuciones ya no son tan estrechas (figura 4.23).

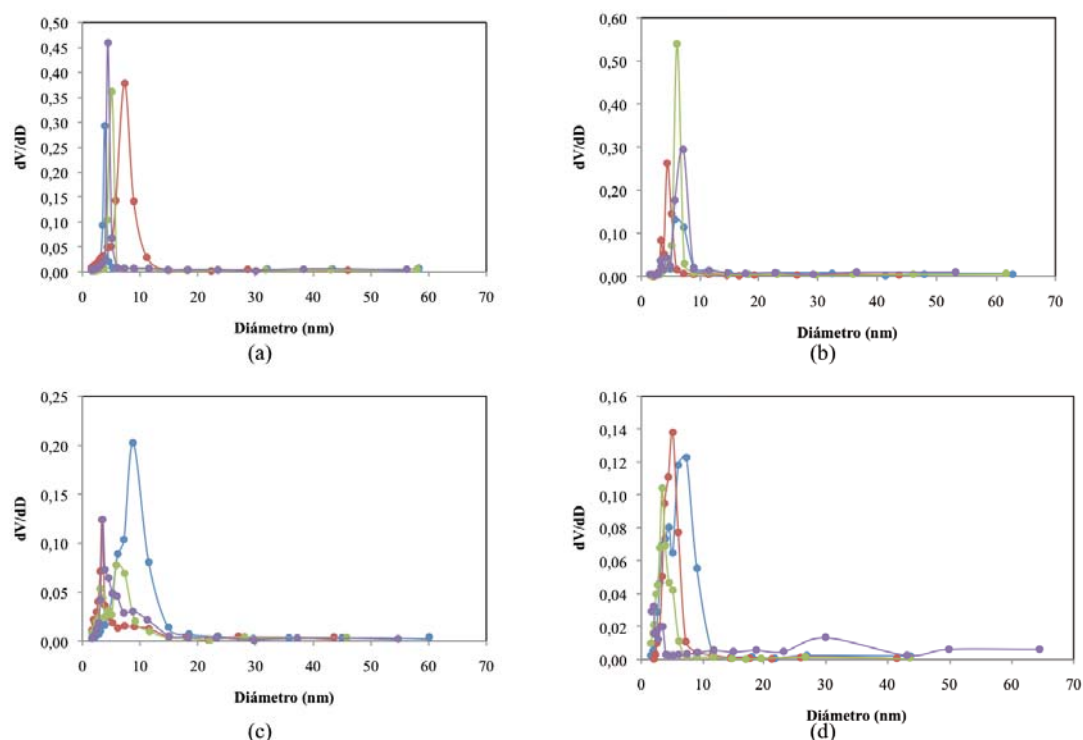


Figura 4. 23. Distribuciones de tamaño de poro para los materiales SS19 (azul), SS20 (verde), SS2 (rojo), y SS21 (lila) para los materiales (a) P84, (b) P123, (c) B700 y (d) B35.

Las imágenes de TEM, junto con las de SEM, para estos materiales se encuentran en el Anexo I, y confirman el hecho de que el tiempo de condensación no influye significativamente en la morfología y la estructura de los materiales obtenidos, siempre y cuando el proceso dure al menos 12 h ya que para un tiempo menor, experimentos previos demostraron que la sílica no tiene tiempo de polimerizar adecuadamente alrededor del tensioactivo y formar la estructura en los mesoporos. Sí se obtiene el precipitado blanco que da lugar al material, pero cuando se observa a través del TEM no se aprecia estructura alguna.

4.1.2. Síntesis y caracterización de materiales mesoestructurados mediante la ruta LCT.

La ruta LCT (apartado 1.2.3) se basa en la obtención de una fase liotrópica de cristal líquido formada por una solución de tensioactivo previa a la formación de material. La deposición de precursores inorgánicos sucede en fracción acuosa de las micelas de

la fase de cristal líquido preformada. La polimerización subsecuente del precursor lleva a la formación de una mesoestructura orgánica-inorgánica. Esto puede ser visto como una ordenación de cilindros embebidos en una matriz silícea. La eliminación posterior del tensioactivo produce una red de mesoporos abiertos. Diferentes autores [253-254] han intentado reproducir esta síntesis pero sin demasiado éxito ya que se ha observado que durante la hidrólisis del precursor (TEOS o TMOS) se libera etanol o metanol como subproducto provocando la alteración de la fase de cristal líquido liotrópico, destruyendo así la plantilla que origina la estructura de los mesoporos. Algunos autores como Stèbe et al. [255] propusieron una alternativa de síntesis, en la cual mediante el uso de un rotavapor se realiza una evaporación controlada de los alcoholes producidos con el fin de no alterar la plantilla.

El silicato de sodio, además de ser una fuente de sílica más económica, no presenta la desventaja de la liberación de subproductos que puedan alterar la plantilla. Este hecho, a priori lo convierte en un excelente precursor para poder obtener materiales a partir de las fase liotrópicas y por lo tanto poder escoger el tipo de estructura de poro que se desea.

Cada tensioactivo presenta un rango de composición determinado para la formación de cristal líquido. En el caso del P84 a partir de un 40 % de tensioactivo en agua. El P123, presenta en un estrecho rango de concentraciones dos tipos de estructuras, la hexagonal a partir de un 40 % de tensioactivo y hasta el 50 %, a partir de la cual se presenta una estructura laminar. El B700 presenta el cristal líquido a partir del 25 % de tensioactivo en agua y el B35 para un 30 %.

La figura 4.24 muestra los difractogramas para los cristales líquidos obtenidos.

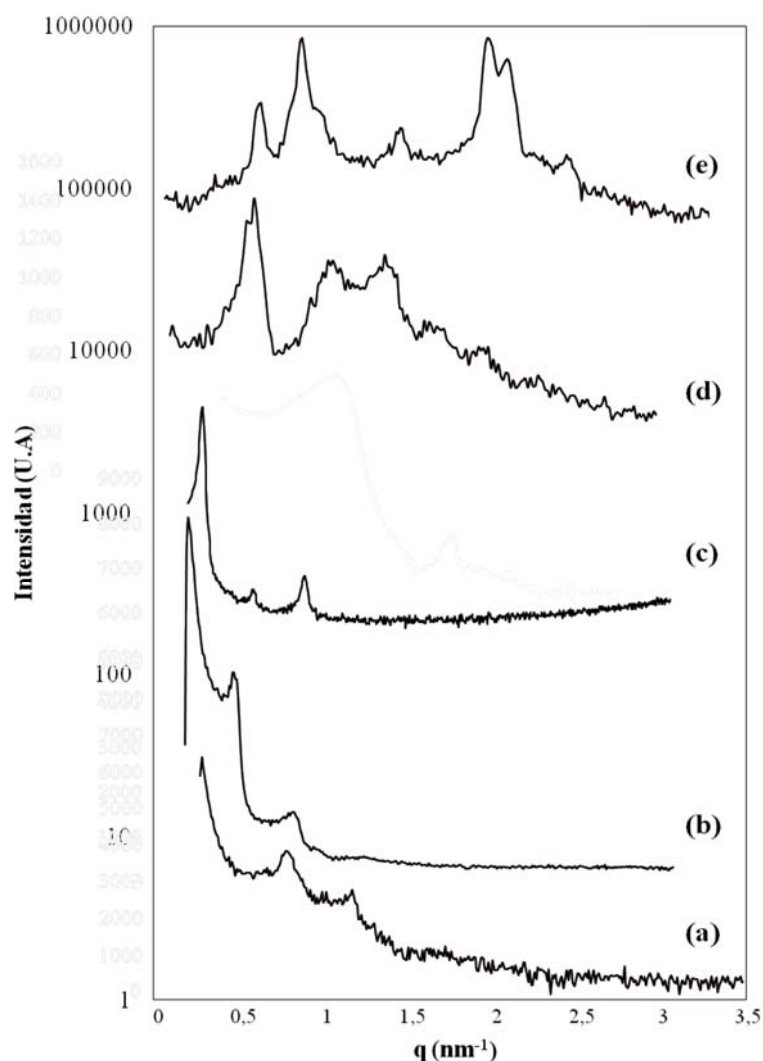


Figura 4. 24. Resultados de SAXS para las muestras (a) agua:P84 0,6:0,4, (b) agua:P123 0,6:0,4, (c) agua:P123 0,5:0,5, (d) agua:B700 0,75:0,25 , y (e) agua:B35 0,7:0,3.

Para el caso del tensioactivo P84 se observan dos picos para la relación agua:P84 0,6:0,4 (figura 4.24a) que corresponden a una relación $1: \sqrt{3}$. Esta relación podría corresponderse a una estructura hexagonal, pero al observar la muestra a través de los polarizadores de luz no se observó la birrefringencia típica de esta estructura. El hecho de tratarse de un cristal con una elevada viscosidad parece indicar que se trata

de una estructura cúbica, y la más probable es la estructura del tipo Fd3m cuyos dos primeros picos se encuentran en esta relación.

Para la figura 4.24b correspondiente al cristal líquido formado con la relación P123:agua 0,4:0,6 se aprecian claramente tres picos a unas distancias $0,45 \text{ nm}^{-1}$, $0,8 \text{ nm}^{-1}$ y $0,9 \text{ nm}^{-1}$ que corresponden con una relación de picos de $1:\sqrt{3}:2$. Esto se corresponde con una estructura hexagonal y concuerda con la birrefringencia observada al mirar la muestra bajo polarizadores cruzados. La figura 4.24c muestra el difractograma para el cristal líquido formado con P123:agua 0,5:0,5 mostrando una relación de picos de $1:2:3$ relacionada con estructura laminar y corroborada por la presencia de birrefringencia.

El espectro de SAXS correspondiente al cristal obtenido a una relación B700:agua 0,30:0,70 presenta tres picos que corresponden a los primeros picos de una estructura cúbica del tipo Im3m con una relación de espaciados de $1:\sqrt{2}:\sqrt{4}$, mientras que para el tensioactivo B35 aparecen en el espectro de SAXS cinco picos. Estos cinco picos corresponden a una estructura cúbica del tipo Pn3m con una relación de espaciados de $1:\sqrt{2}:\sqrt{3}:\sqrt{4}:\sqrt{6}$.

La tabla 4.7 muestra los experimentos realizados con el fin de obtener los materiales mesoestructurados mediante la ruta LCT. Para cada experimento se mantuvo la relación tensioactivo:agua correspondiente a la formación de cristal líquido previamente obtenido y estudiado para cada sistema. Los experimentos se realizaron en tubos de ensayo como se ha descrito en el apartado 3.3.1.1 y se obtuvieron las fases liotrópicas de cristal líquido, observándose la birrefringencia de los cristales para el caso del P123_40% y el P123_50%

Experimento	Estructura cristal líquido (g)	Tensioactivo (g)	Solución silicato de sodio (g)	HCl (2M) (g)	S _{BET} (m ² /g)	S _{BET} microporos (m ² /g)	d (nm)
P84_LCT	Cúbica (Fd3m)	2,00	1,00	2,00	441	153	6,50
P123_0.4_LCT	Hexagonal	2,00	1,00	2,00	332	64	6,96
P123_0.5_LCT	Laminar	2,50	2,50	0,83	279	-	10,06
B700_LCT	Im3m	1,25	3,75	1,25	823	515	3,93
B35_LCT	Pn3m	1,50	3,50	1,16	418	136	4,41

Tabla 4. 7. Experimentos realizados mediante la ruta LCT y las propiedades de los materiales obtenidos.

Las propiedades de los materiales obtenidos se han resumido en la tabla 4.7. Las superficies específicas obtenidas están dentro de la media de las obtenidas en el apartado 4.1.1.1. siendo la del B700 superior. Se puede observar que para el caso del P123 al aumentar la cantidad de tensioactivo se ha producido una disminución del área. La diferencia principal observada de los análisis de BET es la presencia o ausencia de microporosidad en los materiales. En el caso del material P123_0,5_LCT no existe esta microporosidad y en el resto de muestras está alrededor de 100 m²/g excepto para el caso del B700, en el cual la microporosidad es muy elevada, siendo su contribución a la superficie específica total de más del 50 %. Esta microporosidad se evidencia claramente en las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno mostrada en la figura 4.25. Todas las isothermas, excepto la del P123_0,5_LCT, pero especialmente la correspondiente al material B700_LCT (color lila) muestran en la zona I correspondiente a presiones relativas bajas la típica forma de materiales microporosos, esta forma de hombro a presiones no superiores al 0,1. Los ciclos de histéresis son cerrados, excepto para el caso del P123_0,5_LCT, indicando la poca presencia de mesoporos, y la distribución no uniforme de los mismos.

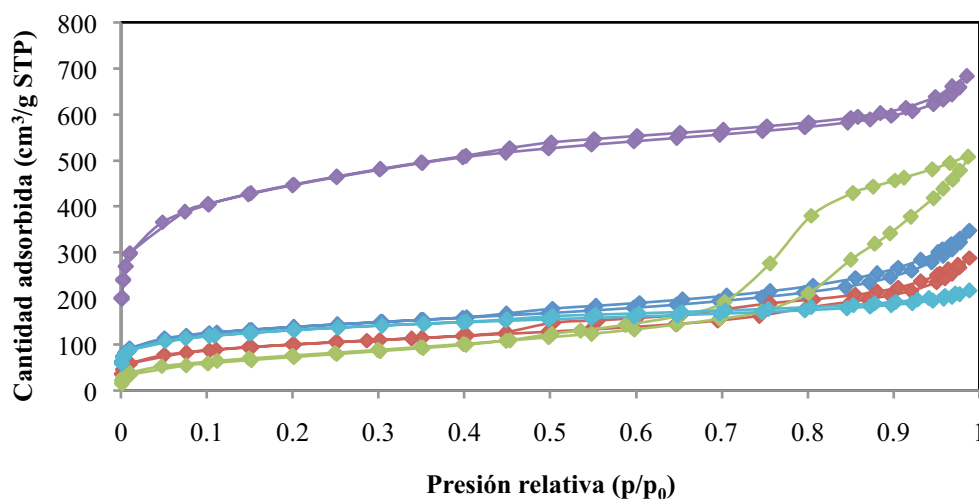


Figura 4. 25. Evolución de las isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno para las muestras P84_LCT (azul), P123_0.4_LCT (rojo), P123_0.5_LCT (verde), B700_LCT (lila) y B35_LCT (azul celeste).

Las distribuciones de los tamaños de poro son anchas y con valores bajos indicando que no existen muchos poros en este rango. Para el caso del material con una estructura teórica laminar sí que existe un pico en la distribución de tamaños correspondiente a los 10 nm que correspondería a la distancia entre capas de la estructura laminar. Para el material sintetizado con el tensioactivo B700 se obtiene un diámetro medio muy pequeño, de 3,93 nm debido a la elevada presencia de microporosidad que corresponde a unos diámetros de poro inferiores a los 2 nm y que no se pueden detectar con esta técnica. La presencia de estos microporos se debe al carácter hidrofílico de las cadenas de grupos óxido de etileno que quedan atrapadas en las paredes silíceas durante el proceso de condensación del silicato de sodio, generándose una microporosidad adicional tras su eliminación en el proceso de calcinación. En la bibliografíaa existen diversos trabajos donde se estudia la formación de dichos microporos ^{[94] [217]}.

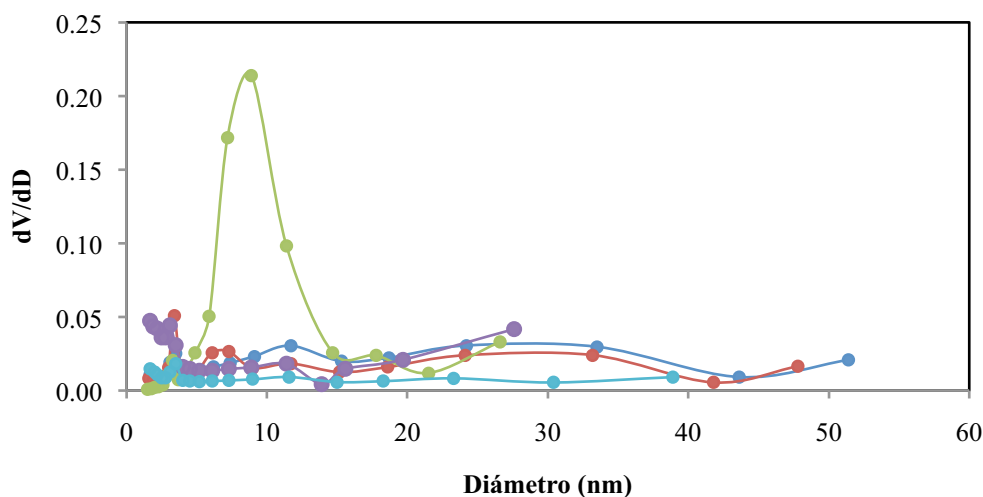


Figura 4. 26. Distribución de los tamaños de poro para las muestras P84_LCT (azul), P123_0.4_LCT (rojo), P123_0.5_LCT (verde), B700_LCT (lila) y B35_LCT (azul celeste).

La figura 4.27 muestra las imágenes obtenidas mediante TEM para los materiales resultantes. Se puede apreciar que para el material sintetizado con P84 la imagen de TEM muestra una zona central ordenada en la que se aprecian unas líneas horizontales correspondientes a algún tipo de estructura, rodeada de una cantidad de material desordenado. Este hecho es confirmado por el difractograma de SAXS de la figura 4.28 que en el caso del P84 es el espectro (a). Se observa un pequeño pico alrededor de una q (nm^{-1}) de 1,2. Este pico poco intenso y la ausencia de otros picos combinado con la imagen de TEM confirman la ausencia de estructura clara. De manera que se puede concluir que el material no presenta una estructura clara y existe un pequeño orden parcial o local.

Para el caso del material P123_0,4_LCT que correspondería a una estructura hexagonal la imagen de TEM (figura 4.27b) muestra también una zona ordenada en la que sí se podrían apreciar poros en una distribución de panel de abeja que indicaría una estructura en la fase meso hexagonal. Pero cuando se somete el material a SAXS se vislumbra un único pico de baja intensidad indicativo de la poca ordenación que tiene el material, indicando que el porcentaje de material ordenado es bajo en toda la masa sintetizada, con un alto % de material amorfo.

En el caso del material P123_0,5_LCT, que era el que mostraba una isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno parecida a las isotermas del tipo IV típicas de los

materiales mesoporosos las imágenes de TEM (figura 4.27c) muestra una ordenación más clara y en forma de bandas horizontales paralelas las unas a las otras que podría atribuirse a una estructura laminar.

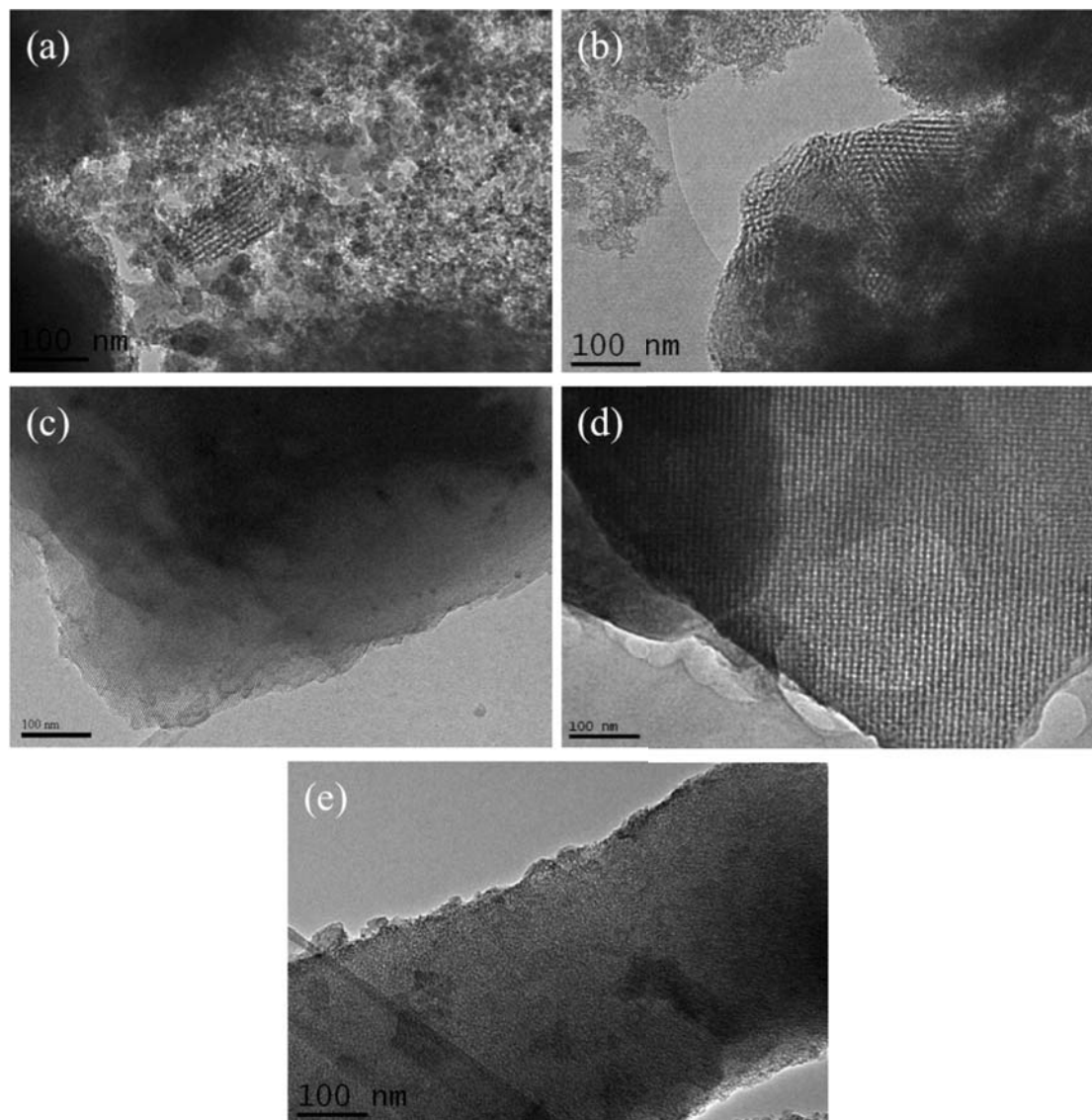


Figura 4. 27. Imágenes de TEM para los materiales (a) P84_LCT, (b) P123_0,4_LCT, (c) P123_0,5_LCT, (d) B700_LCT y (e) B35_LCT.

Al observar el resultado de SAXS del material se aprecia un pico más intenso que en los materiales anteriores y un pequeño pico que proporciona una relación 1:2 que podría corresponder a la estructura laminar que le tocaría al material para la relación tensioactivo:agua utilizada.

Para el material obtenido con el tensioactivo B700 la fotografía de TEM (figura 4.27d) muestra una estructura bien ordenada, aunque difícilmente discernible ya que en los casos en que no se trata de una estructura hexagonal es muy complicado determinar la estructura mediante las imágenes de TEM obtenidas. Al estudiar los resultados de SAXS de la muestra se obtiene el difractograma representando en la figura 4.28d. Existe un primer pico, y después no se puede discernir si existe una única banda muy ancha o si hay dos picos diferentes. Al ajustar la relación de picos, debido a la dificultad de determinación no se puede deducir ninguna estructura concreta. De este modo se podría decir que se trata de un material poroso ordenado pero del cual es imposible decir la estructura de manera fiable.

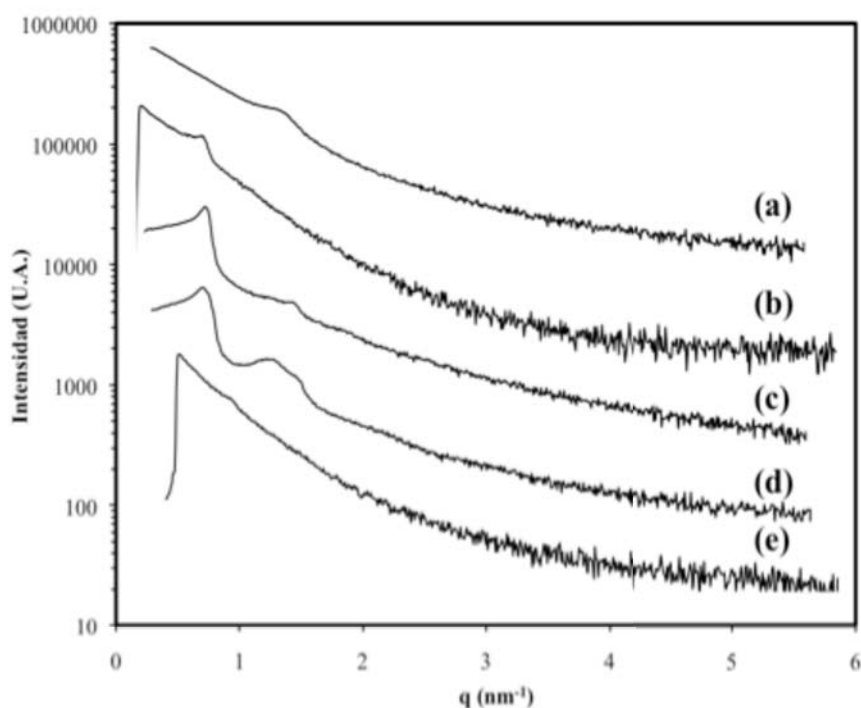


Figura 4. 28. Imágenes de TEM para los materiales (a) P84_LCT, (b) P123_0,4_LCT, (c) P123_0,5_LCT, (d) B700_LCT y (e) B35_LCT.

Para el caso del material sintetizado a partir con el tensioactivo B35 las imágenes de TEM (figura 4.27e) no muestran orden alguno, y los poros que sí que se evidencian están de manera desordenada por toda la matriz de sílica. El resultado de SAXS (figura 4.28e) muestra un difractograma con una caída suave y paulatina propia de los sólidos porosos no ordenados y con superficies específicas relativamente elevadas.

4.1.3. Comparación de las rutas CSA y LCT para la obtención de materiales mesoporosos.

A lo largo del apartado 4.1 del presente trabajo se han obtenido materiales mesoporosos mediante dos rutas de síntesis diferentes. La ruta CSA usa un porcentaje de tensioactivo inferior a la LCT. En ella se ha evaluado la influencia de las variables de composición y de preparación sobre las propiedades de los materiales. En este caso se han obtenido generalmente materiales mesoporosos estructurados, con unas áreas superficiales de unos 400 m²/g de media, siendo para los casos más favorables de alrededor de 700 m²/g. Las variables que más influencia presentan en la superficie específica de los materiales mesoestructurados son la concentración de tensioactivo y de solución de silicato de sodio. Para la ruta LCT se parte de una relación de tensioactivo:agua que proporcione una estructura de cristal líquido en ausencia de precursor, lo cual implica mayores concentraciones de tensioactivo que las requeridas en la ruta CSA. Este cristal se mantiene a lo largo del proceso. Se ha comprobado que así ocurre en los casos en los que el cristal líquido presenta una estructura laminar o hexagonal, observando que la birrefringencia propia de estas estructuras se mantiene a lo largo del proceso.

Sin embargo, para la ruta LCT los materiales obtenidos presentan por norma general una estructura parcial, como se ha evidenciado mediante las imágenes de TEM, y comprobado a partir de los resultados de SAXS de los materiales. En el caso del material P123_0,5_LCT sí que parece que se ha obtenido una estructura laminar. En el caso del material B700_LCT parece probable que se trate de la estructura cúbica que le correspondería a esa relación de tensioactivo:agua pero el espectro de SAXS, aunque sí muestra un cierto orden no permite establecerlo con rotundidad.

Los materiales obtenidos a partir de la ruta LCT presentan en su mayoría microporosidad en su estructura. Seguramente, la estructura de cristal líquido es tan compacta y viscosa que el precursor, que se añade posteriormente y debe mezclarse correctamente para una formación correcta y homogénea del material, no puede colocarse fácilmente alrededor del tensioactivo y el silicato polimeriza en parte rodeando la superficie más externa del cristal líquido y en parte de manera amorfa envolviendo la sílica que ya está en contacto con el tensioactivo. Esta hipótesis

permitiría explicar la presencia de microporosidad debida a la condensación de sílica de manera amorfa, y la presencia de zonas ordenadas (las zonas externas en las que sí estaban en contacto tensioactivo y precursor) y zonas desordenadas.

A priori, la gran ventaja de la ruta LCT es la posibilidad de obtener el material con la estructura mesoporosa deseada simplemente partiendo de un tensioactivo que bajo ciertas relaciones de composición produjera el cristal líquido deseado, que actuaría como plantilla. A la luz de los resultados obtenidos en este trabajo se puede decir que esta ruta no resulta tan atractiva como se preveía. El hecho de que se obtengan materiales con zonas ordenadas y desordenadas simultáneamente, y que aquellos materiales que sí parece que tienen orden no presenten una estructura claramente definida convierte esta síntesis en un método poco útil de cara a la obtención de materiales mesoestructurados. Además, esta ruta, al trabajar con cantidades de tensioactivo elevadas implica que durante la síntesis se trabaja con cristales líquidos preformados que presentan una elevada viscosidad, y este hecho siempre es un problema de cara a la implantación de un proceso a escala industrial. En ambas rutas los rendimientos de las síntesis oscilan entre el 50- 60 %

4.2. Estudio de la viabilidad industrial de los procesos de obtención de materiales mesoporosos.

La viabilidad industrial de estas síntesis ha sido ampliamente discutida durante la última década por diferentes autores ^[204] que han llegado a la conclusión de que existen dos puntos críticos durante la síntesis que hacen pensar que el proceso no es viable desde el punto de vista industrial. El primero, el cual ya se ha discutido brevemente a lo largo de este trabajo, es el uso del precursor, habitualmente TEOS o TMOS que presentan un elevado precio que encarecería el producto final. Algunos autores han empezado a usar silicato de sodio como fuente de Si ^[205] o como en nuestro caso una solución de silicato de sodio, con lo que se soluciona el problema del precio del precursor. Otro punto débil del TEOS, frente al silicato de sodio, sería la producción de subproductos como el etanol, aunque como se ha visto en el punto 4.1.2 del presente trabajo el uso de silicato de sodio no asegura la obtención de materiales mesoestructurados mediante una plantilla de cristal líquido preformada.

Otro punto crítico es el relativo a la pérdida del tensioactivo usado en la síntesis de los materiales. Como se ha podido observar en los apartados 4.1.1 y 4.1.2, se obtienen materiales mejor estructurados mediante la síntesis CSA que mediante la síntesis LCT, con la ventaja añadida de que el gasto de tensioactivo es mucho menor con la síntesis de la autoagregación cooperativa que mediante la plantilla de cristal líquido, ya que en la segunda se utilizan concentraciones mayores al 25 % en peso mientras que en la primera se requieren de concentraciones no superiores al 4 % de tensioactivo. El hecho de que los tensioactivos no iónicos puedan usarse como directores de la estructura de los mesoporos es una ventaja frente a otros tensioactivos (como el CTAB, usado en numerosas síntesis como la del MCM-41) ya que suelen ser más económicos y son biodegradables.

Algunos autores han propuesto alternativas a la calcinación de los tensioactivos como sistema de eliminación de la plantilla que origina los mesoporos. La más utilizada es la extracción del tensioactivo mediante un disolvente ^[214-217] en lugar de la calcinación, la cual cosa proporciona un método menos destructivo pero con menor eficiencia de eliminación. La eficiencia del proceso de extracción del tensioactivo depende básicamente de la fuerza de interacción entre las moléculas orgánicas de tensioactivo y la matriz del material. Además, la recuperación del tensioactivo no es completa y son necesarias varias etapas de extracción, incrementando el consumo de disolvente extractor así como de la energía utilizada. Estos factores pueden llevar a creer que la extracción no sea la mejor de las alternativas. Algunos autores han eliminado exitosamente el tensioactivo usado durante la síntesis del MCM-41 mediante una extracción con una solución HCl: Etanol a 70°C durante 30 h. En algunos casos han sido necesarias múltiples etapas para la completa eliminación ^{[13][214]}. Algunos autores han iniciado otras estrategias como la extracción mediante un fluido supercrítico ^{[216][218-219]}, fotocalcinación mediante vacío ^[220], oxidación mediante H₂O₂ o UV-H₂O₂ ^[221-222], mediante extracción mejorada con CO₂ supercrítico ^[223], o mediante ultrasonidos ^[224].

En este trabajo se tratan diferentes técnicas para mejorar los puntos críticos del proceso e intentar dar un paso hacia la viabilidad del proceso a escala industrial. En diferentes trabajos se ha comentado la posibilidad de eliminar el tensioactivo mediante oxidación para no utilizar el proceso de calcinación. El proceso de oxidación química también es destructivo desde el punto de vista del tensioactivo,

pero el coste económico del proceso podría ser menor que el de la calcinación a 550 °C durante 5 h dependiendo del tiempo de uno y de otro.

Con este fin, dos muestras de un mismo material fueron sometidas a los dos procesos de eliminación del tensioactivo, oxidación y calcinación. Para el experimento P123_SS2 se obtuvo una superficie específica de 416 m²/g calcinando el material, y en el mismo experimento pero sometiendo la muestra al proceso alternativo de oxidación con 8 mL de H₂O₂ al 10 % en peso de agua durante 48 h se obtuvo un área específica de 411 m²/g. Las isotermas de adsorción-desorción se presentan en la figura 4.29 y se puede apreciar que ambas son iguales, al igual que los tamaños de los mesoporos obtenidos.

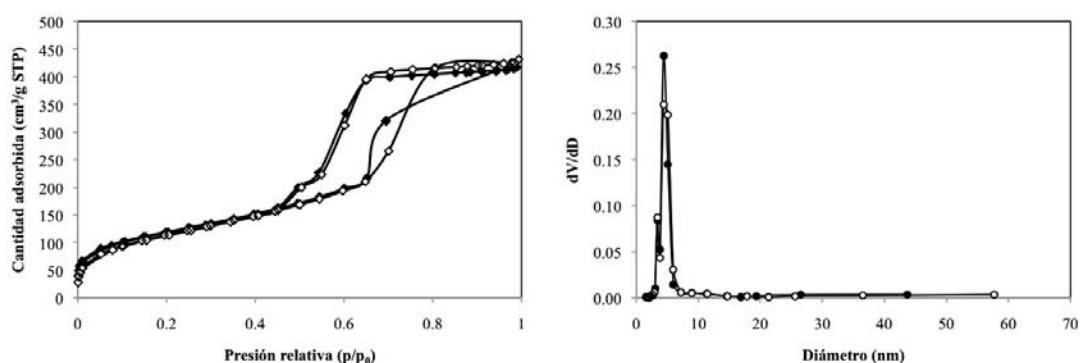


Figura 4. 29. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno (izquierda) y distribución de tamaños de poro (derecha) para el material P123_SS2 calcinado (puntos negros) y el mismo material P123_SS2_oxid sometido a oxidación (puntos blancos).

Los materiales fueron analizados mediante TEM (figura 4.30) y se observa la estructura ordenada bien definida de los mesoporos en ambos materiales.

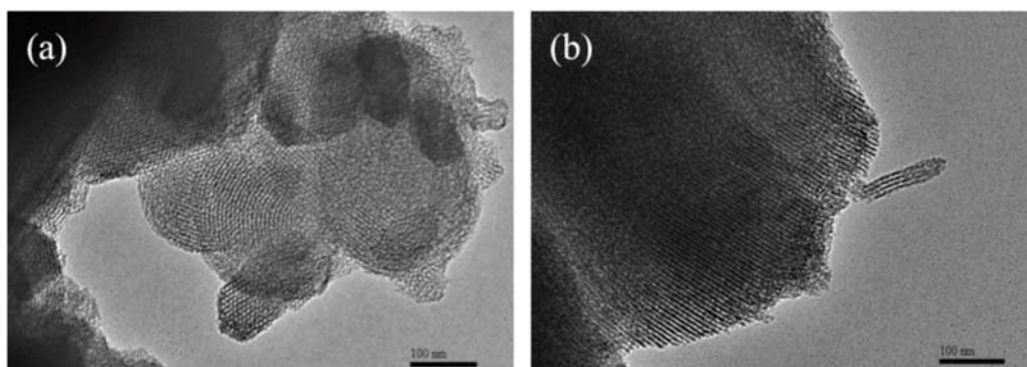


Figura 4. 30. Imágenes de TEM para el material (a) P123_SS2 y (b) P123_SS2_oxid.

La figura 4.31 muestra los espectros de SAXS para ambos materiales. Como se ha visto en las imágenes de TEM los dos muestran un orden en los mesoporos claro, y en ambos aparecen tres picos correspondientes a una estructura hexagonal.

De este modo, se puede concluir que el proceso de oxidación es una buena alternativa a la calcinación en lo referente a las propiedades de los materiales obtenidos, ya que no se ven alteradas. Se puede decir que el material obtenido mediante esta síntesis también es adecuado pero la complicación del proceso de oxidación química puede no hacerlo viable desde el punto de vista industrial debido al coste del H_2O_2 , y a su aprovisionamiento, almacenamiento y manejo. Se trataría de un proceso más complicado que simplemente calentar. Desde el punto de vista energético la obtención de H_2O_2 también supone un coste elevado.

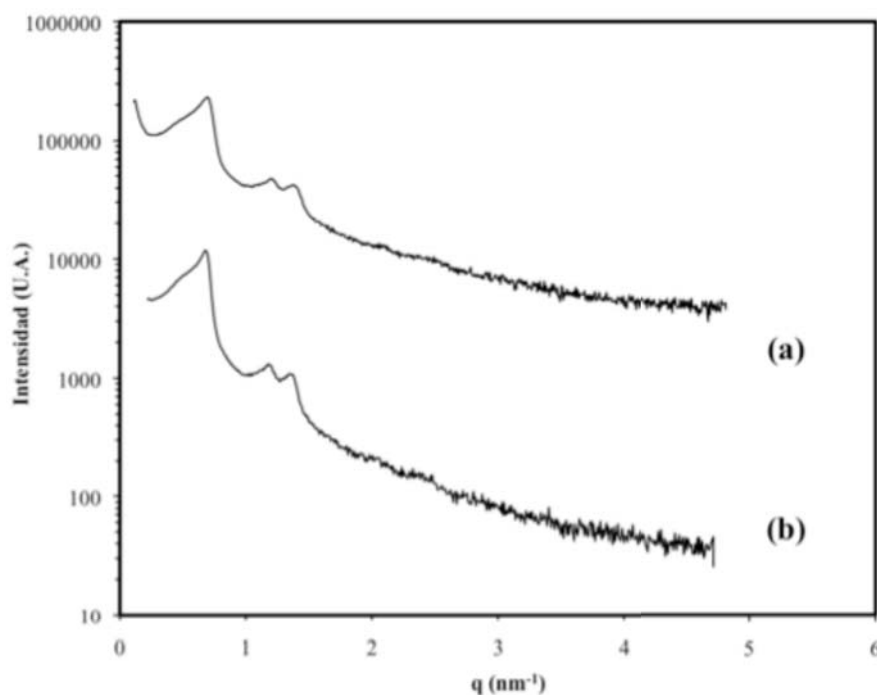


Figura 4. 31. Espectros de SAXS para los materiales (a) P123_SS2 y (b) P123_SS2_oxid.

4.2.1. Recuperación y reutilización de materias primas.

La estrategia de acercamiento a la producción industrial propuesta en el presente trabajo consiste en sintetizar los materiales mesoestructurados a partir de la ruta CSA usando una solución de silicato de sodio con un contenido de 26,5 % de SiO₂ y recuperar el tensioactivo para su reutilización posterior. Mediante el tensioactivo recuperado se vuelven a sintetizar los materiales y se estudia las propiedades de los mismos, comparándolos con los materiales obtenidos con las materias primas comerciales, como el área específica, la estructura de los mesoporos, etc.

Se han llevado a cabo una serie de experimentos con los cuatro tensioactivos utilizados hasta ahora con el fin de estudiar la influencia de la utilización del tensioactivo recuperado en la superficie específica de los materiales. Los resultados se muestran en la tabla 4.8. Los experimentos se realizaron mediante el proceso descrito en el apartado 3.3.1.3 de la sección de materiales y métodos.

El porcentaje de tensioactivo recuperado tras el lavado con la solución de HCl (1M) : Etanol 1:1 y la posterior separación de los componentes presentes en las aguas de lavado mediante el rotavapor, fue desde el 72,3 % para el Brij 35 hasta el 90,2 % para el P123 como se muestra en la tabla 4.8. El etanol obtenido a partir de la evaporación controlada de mezcla filtrada se analizó mediante cromatografía de gases y se determinó que su pureza era del 95 %. Los materiales sintetizados mediante los tensioactivos recuperados son obtenidos usando la mitad de cantidad de todos los reactivos, debido a que no se recuperan los 3 g de tensioactivo usados inicialmente, con el fin de garantizar las mismas relaciones agua/tensioactivo/solución de silicato de sodio.

Experimento	Agua (g)	Tensioactivo (g)	Solución silicato de sodio (g)	HCl _(c) (g)	S _{BET} (m ² /g)	φ (nm)	Tensioactivo recuperado (g)
P84	60	3,0	8,8	17,7	600	7,3	2,23
P84_rec	30	1,5	4,4	8,8	635	5,9	-
P123	60	3,0	8,8	17,7	416	4,4	2,71
P123_rec	30	1,5	4,4	8,8	372	5,4	-
B700	60	3,0	8,8	17,7	545	4,4	2,30
B700_rec	30	1,5	4,4	8,8	525	5,6	-
B35	60	3,0	8,8	17,7	337	5,0	2,17
B35_rec	30	1,5	4,4	8,8	358	5,1	-

Tabla 4. 8. Experimentos llevados a cabo. Superficie específica (S_{BET}), diámetro de poro (ϕ) para los experimentos con tensioactivos recuperados y tensioactivos recuperados.

Los tensioactivos recuperados fueron sometidos a análisis elemental para determinar su pureza. Durante la síntesis se utiliza HCl_(c), y los Cl⁻ permanecen libres en el medio y pueden convertirse en impurezas de los tensioactivos recuperados. La tabla 4.9 muestra los resultados de análisis elemental para los tensioactivos, los comerciales frescos y los recuperados. El contenido de cloro oscila desde un 2,09 % hasta un 9,23 % en el caso del B700. Las relaciones entre el carbono y el oxígeno (C/O) y el carbono y el hidrógeno (C/H) son muy parecidas entre los tensioactivos comerciales y los recuperados (excepto para el caso del Pluronic P123) ofreciendo una idea de que su estructura química se ha mantenido a lo largo del proceso. Los tensioactivos recuperados mantienen principalmente las mismas relaciones entre sus elementos constitutivos (C,H,O) de manera que se puede deducir que sus propiedades también serán las mismas, originando unos materiales con características en cuanto a superficie específica que se muestran en la tabla 4.8. Para los cuatro tensioactivos recuperados los materiales poseen áreas BET parecidas a las del mismo tensioactivo comercial.

El hecho de que los tensioactivos recuperados presenten un contenido en cloro de entre el 2 y el 10 % significa que en un proceso industrial su uso estaría limitado a un cierto número de veces hasta que ese contenido no afectara a sus propiedades. Es

decir, habría que establecer una purga en el proceso industrial, con un % de purga que vendría determinado por la concentración de cloro aceptable en el tensioactivo recuperado a utilizar.

Tensioactivo	C (%)	H (%)	O (%)	Cl (%)	% total	C/O ratio	C/H ratio
P84	59.15	11.18	30.06	-	100.39	1.97	5.29
P84_rec	53.78	9.53	28.12	2.09	93.52	1.91	5.64
P123	57.20	10.9	30.74	-	98.84	1.86	5.25
P123_rec	55.70	6.31	30.08	4.12	96.21	1.85	8.83
B700	55.84	10.38	34.69	-	100.91	1.61	5.38
B700_rec	45.45	7.82	29.15	9.23	91.65	1.56	5.81
B35	57.55	10.31	32.05	-	99.91	1.80	5.58
B35_rec	49.99	8.71	27.84	6.61	93.15	1.80	5.74

Tabla 4. 9. Resultados del análisis elemental para los tensioactivos comerciales y los tensioactivos recuperados.

Las isothermas de adsorción-desorción para los materiales P84- P84 rec, P123-P123 rec, B700-B700 rec y B35-B35 rec se muestran en la figura 4.32. Las isothermas obtenidas son del tipo IV y muy similares en forma a las de los sistemas preparados por otros autores ^[225-226]. A pesar de que las áreas BET son parecidas para los materiales obtenidos con los tensioactivos comerciales y los tensioactivos recuperados, las isothermas de adsorción-desorción presentan algunas diferencias sobretodo en el caso del tensioactivo B35 (figura 4.32d). La isoterma para el B35 tiene un mayor ciclo de histéresis que la del material B35_rec, indicando una distribución más estrecha de mesoporos. El resto de materiales presentan isothermas muy parecidas.

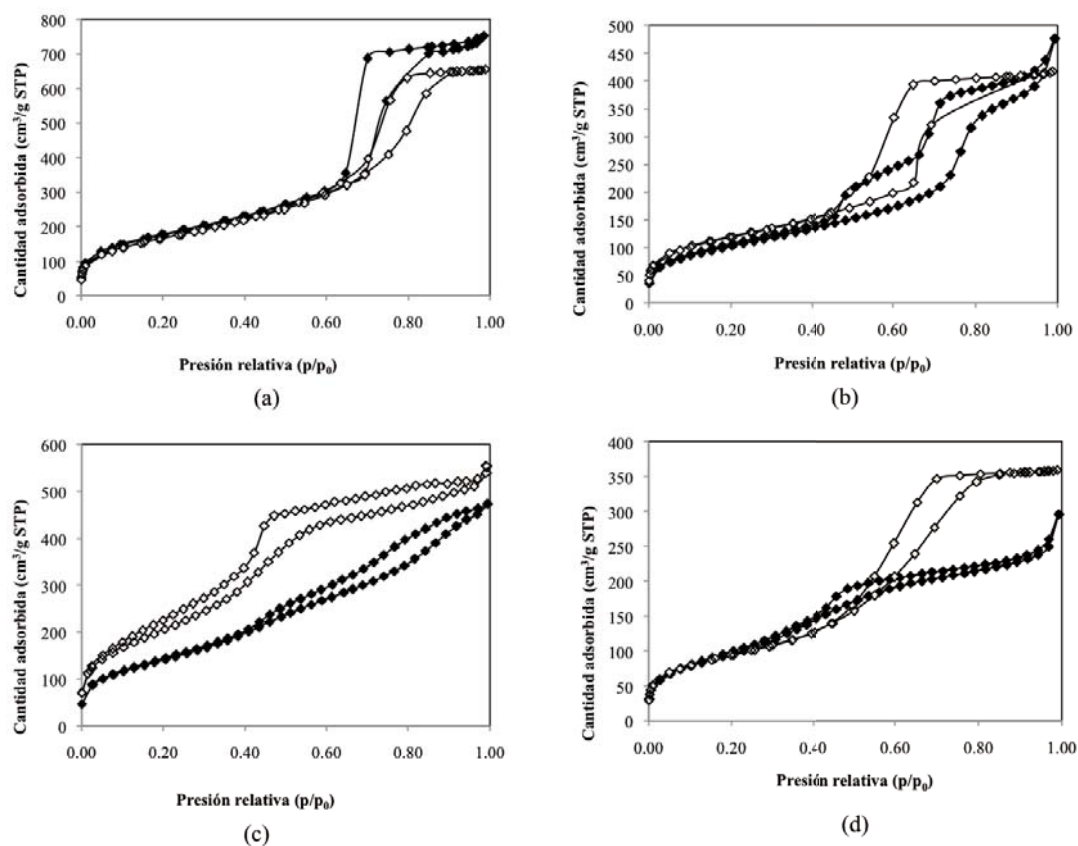


Figura 4. 32.Evolución de las isothermas de adsorción-desorción de los materiales obtenidos a partir de los tensioactivos recuperados (puntos negros) y con los tensioactivos comerciales (puntos blancos) para (a) P84, (b) P123, (c) B700 y (d) B35.

Las imágenes de TEM (figura 4.33) muestran la presencia de mesoporos ordenados en todos los casos. El hecho de que se puedan obtener materiales con la misma estructura usando tensioactivos recuperados es un avance para acercarse al proceso industrial.

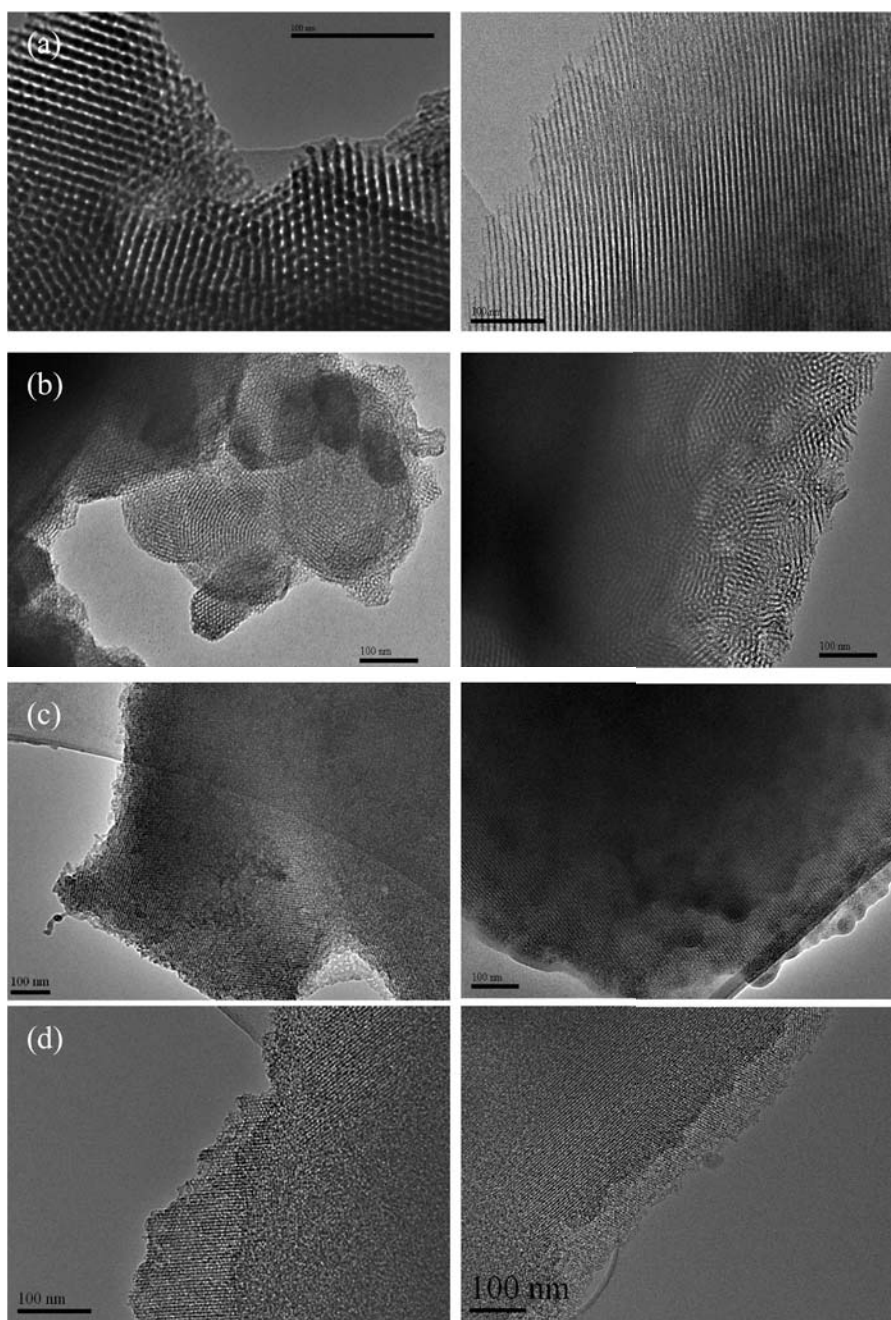


Figura 4. 33. Imágenes de TEM para los materiales obtenidos a partir de los tensioactivos comerciales (izquierda) y de los materiales con tensioactivos recuperados (derecha) para (a) P84, (b) P123, (c) B700 y (d) B35.

En la figura 4.34 se muestran los difractogramas de los materiales obtenidos. La figura 4.34.1 muestra los espectros de SAXS para los materiales P84 siendo (a) el material con el tensioactivo comercial y (b) el material con tensioactivo recuperado. Para todos los experimentos los espectros de SAXS confirman las observaciones de las imágenes de TEM donde ambos materiales presentaban una ordenación en sus

mesoporos. En todos los casos los picos de los espectros de SAXS muestran claramente tres picos indexados como [100], [110] y [200] los cuales están asociados a una mesoestructura hexagonal bien ordenada en dos dimensiones de acuerdo con lo descrito por otros autores ^{[32][227-229]}. Esta estructura es la más común para los copolímeros de tres bloques como el P123 o el P84 que habitualmente originan los materiales del tipo SBA-15. La familia de los Brij no está tan estudiada y en este caso mediante la ruta CSA con una concentración relativamente baja de tensioactivo éste se autoagrega de manera hexagonal.

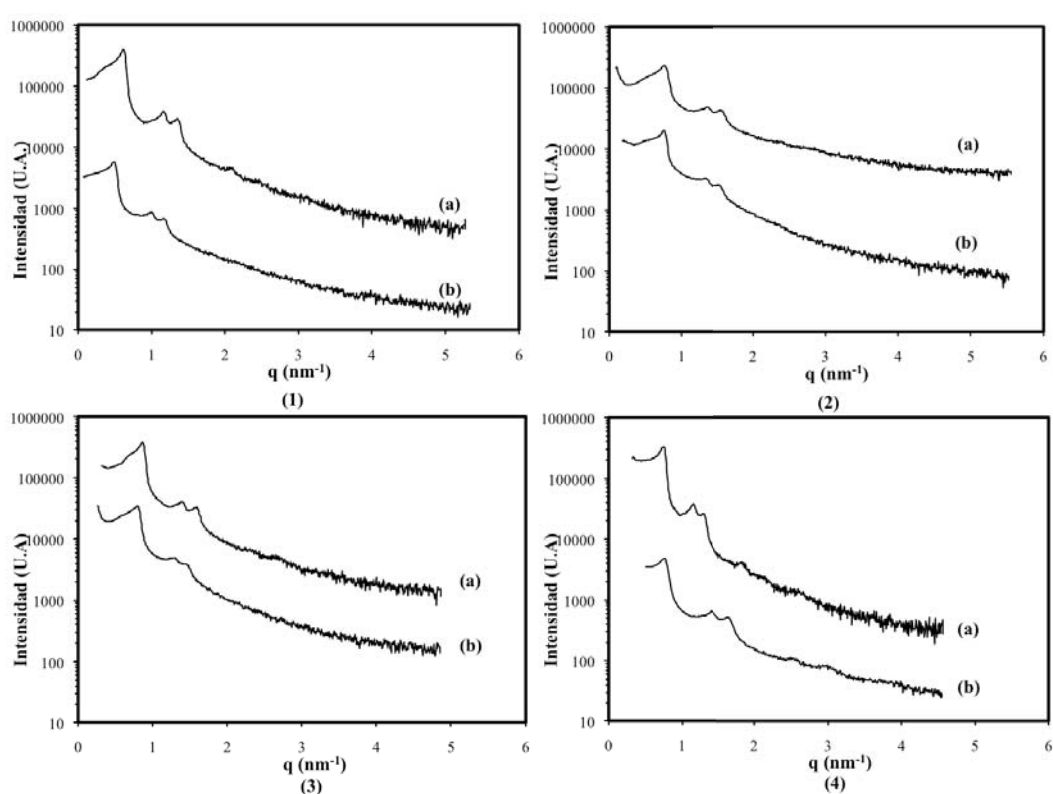


Figura 4. 34. Espectros de SAXS para los materiales obtenidos (1.a) P84 (1.b) P84_rec, (2.a) P123 (2.b) P123_rec, (3.a) B700 (3.b) B700_rec, (4.a) B35 (4.b) B35_rec.

4.2.2. Uso de resinas de intercambio iónico para la obtención de materiales mesoestructurados.

Con el fin de seguir estudiando posibles mejoras en el acercamiento a la industria del proceso de obtención de la sílica mesoestructurada se ha obtenido de manera exitosa el material mediante el uso de una resina de intercambio iónico como fuente de

protones con el fin de evitar el uso de catalizadores ácidos como el HCl, utilizado hasta ahora en el presente trabajo. Eliminando el uso de ácidos durante la síntesis se previene que los contra-iones, habitualmente Cl^- , se liberen en el medio, por un lado, con lo cual ya no contaminarán el tensioactivo recuperado posteriormente, y, por otro lado, los cationes Na^+ , se extraen del sistema al quedar inmovilizados en la resina.

El presente método se basa en la ruta CSA, donde el silicato de sodio coopera con el tensioactivo (en nuestro estudio ha sido probado con los cuatro tensioactivos utilizados hasta el momento) para formar la mesoestructura basada en el ensamblaje S^0I^0 , donde S^0 es el tensioactivo no iónico e I^0 representa el ácido silícico neutro. El ácido silícico se forma a partir de la solución de silicato de sodio a través del uso de la resina ácida de intercambio iónico, el cual ya fue descrito con anterioridad por Alexander et al. [230] el cual obtuvo ácido monosilícico a $\text{pH}=3$ a partir del metasilicato sódico. Otros estudios han mostrado que el uso de resinas de intercambio iónico es un método sencillo para producir sílica coloidal con un mecanismo de nucleación homogéneo [231-232]. Sin embargo, hasta la fecha no se han encontrado trabajos en la bibliografía que usen resinas como fuente de protones para la síntesis de materiales mesoporosos ordenados. En la síntesis CSA se utiliza habitualmente el HCl con el fin de alcanzar $\text{pH}\leq 2$ [31-32] para mejorar la reacción de condensación, porque en el rango de pH comprendido entre 2 y 4 la polimerización de la sílica es muy lenta [210]. Los cationes Na^+ del silicato sódico permanecen libres en el medio de manera que deben ser eliminados mediante los lavados con las mezclas etanol:HCl como se ha descrito en el apartado 3.3.1.4 de materiales y métodos. Mediante el uso de la resina de intercambio iónico no es necesario el uso del ácido clorhídrico durante la síntesis de los materiales. La resina se carga previamente con H^+ y estos cationes se intercambian con los cationes Na^+ liberados por el silicato de sodio. Se ha utilizado siempre un exceso de resina para asegurar que todos los cationes Na^+ son eliminados del medio. Además el material utilizado no necesita ser lavado ya que no hay que eliminar el Na^+ .

La posibilidad de utilizar resinas de intercambio iónico para producir sílica mesoestructurada abre la puerta a un nuevo proceso de fabricación industrial que parece ser más viable que las síntesis propuestas hasta el momento. Se ha estudiado el efecto de las variables de composición (concentración de tensioactivo y de precursor) sobre el área específica y el diámetro de los poros, con el fin de determinar las

condiciones más favorables para obtener los materiales mesoestructurados usando una resina catiónica como fuente de H^+ .

En la tabla 4.10 se muestran los experimentos realizados para estudiar la influencia de las diferentes variables de composición en la superficie específica de los materiales obtenidos, en su diámetro de poro y en la estructura de los mesoporos. Con el fin de establecer la mejor relación agua/tensioactivo/silicato de sodio (W/S/SS) la cantidad de agua se mantuvo constante a lo largo de todos los experimentos y se modificó la cantidad de tensioactivo y de solución de silicato de sodio. El rango de estudio del tensioactivo fue entre 0,25 g y 1,00 g manteniendo constante la cantidad de silicato de sodio en 2,00 g (tabla 4.10). EL mismo proceso fue usado para el estudio de la influencia de la concentración de silicato de sodio correspondiente a la mejor relación agua/tensioactivo determinada mediante el estudio de la influencia del tensioactivo (tabla 4.10). Aquí sólo se muestra la tabla de experimentos en el caso del P84. En el Anexo II se presentan las tablas con los experimentos realizados para los otros tres tensioactivos.

Experimento	Agua (W) (g)	P84 (S) (g)	Solución de silicato de sodio (SS) (g)	S_{BET} (m^2/g)	ϕ (nm)
P84_1	30	0,25	2	168	7,14
P84_2	30	0,40	2	289	4,13
P84_3	30	0,50	2	485	5,37
P84_4	30	0,60	2	211	4,42
P84_5	30	0,75	2	90	11,44
P84_6	30	1,00	2	95	15,43
P84_7	30	0,50	1	536	4,36
P84_8	30	0,50	3	456	5,40
P84_9	30	0,50	4	278	5,23

Tabla 4. 10. Experimentos realizados con la resina de intercambio iónico así como las propiedades de los materiales obtenidos.

4.2.2.1. Influencia de la concentración de tensioactivo.

Se llevaron a cabo varios experimentos con el fin de obtener las relaciones agua/tensioactivo/solución de silicato de sodio adecuadas para obtener materiales mesoporosos con una estructura ordenada de poros. En primer lugar se realizaron experimentos con una cantidad constante de 30 g de agua y 2 g de silicato de sodio y variando la concentración de tensioactivo.

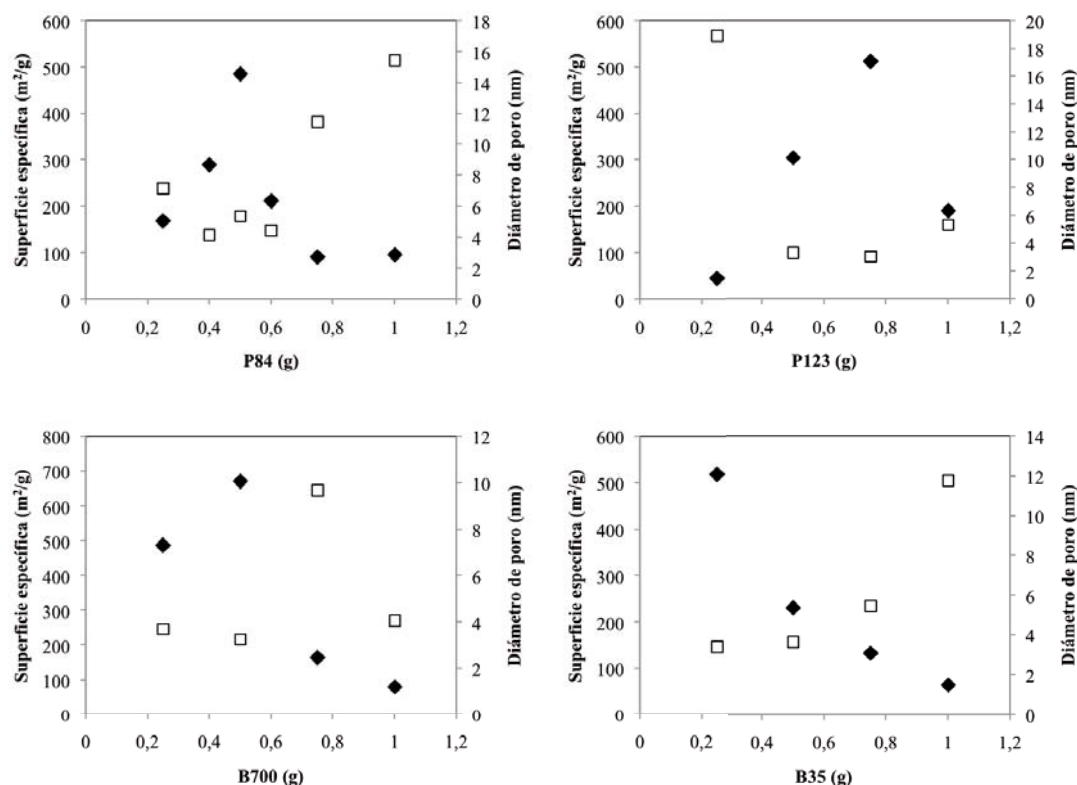


Figura 4. 35. Influencia de la superficie específica (puntos negros) y diámetro de poro (cuadrados blancos) en función de concentración de tensioactivo para una cantidad de agua de 30 g y de silicato de sodio de 2 g.

En la figura 4.35 se puede observar que para el caso de los tensioactivo P84 y B700 existe un máximo de área específica alrededor de una relación de W: 30 g/S: 0,50 g/ SS: 2 g. En el caso del P123 el máximo está desplazado hasta la relación de W: 30 g/S: 0,75 g/ SS: 2 g y para el caso del B35 el máximo de superficie específica obtenido es para la concentración de 0,25 g de tensioactivo que es la menor ensayada, con lo que no podemos afirmar con seguridad que ésta sea un máximo. Para el diámetro de los mesoporos parece ser que en todos los casos el máximo de área

específica coincide con el mínimo diámetro de los mesoporos obtenidos. En la figura 4.36 se muestran las imágenes de SEM y de TEM para los materiales sintetizados a partir del tensioactivo P84. Las imágenes correspondientes a los otros tres tensioactivos se encuentran en el Anexo II. Según las imágenes mostradas en la figura 4.36 si la concentración de tensioactivo es de 0,25 g el material no presenta ordenación en sus mesoporos. Esto parece indicar que no había suficientes moléculas de tensioactivo para cooperar con el silicato de sodio, y éste condensaba de manera amorfa. Para la imagen de TEM correspondiente a la relación W: 30 g/S: 0,50 g/ SS: 2 g se puede apreciar la distribución de mesoporos típica del panel de abejas asociada a una mesoestructura hexagonal. Para los materiales sintetizados a partir de una relación superior a W: 30 g/S: 0,75 g/ SS: 2 g las imágenes de TEM muestran zonas ordenadas de mesoporos y zonas desordenadas (imagen de TEM de la figura 4.36c). Para una relación W: 30 g/S: 1,00 g/ SS: 2 g ya no se observa orden alguno en las imágenes de TEM obtenidas. Por encima de este valor, la zona ordenada se pierde progresivamente y el diámetro medio de los mesoporos aumenta.

En las imágenes de SEM de la misma figura 4.36 se puede observar que la morfología de los materiales es similar en todas las muestras e independiente de la ordenación de los poros.

Las figuras II.1, II.5 y II.9 del Anexo II muestran que la mejor ordenación de los materiales obtenidos con los tensioactivos P123, B700 y B35 se encuentra en los máximos de área específica mostrados en la figura 4.35. Cuando la concentración de tensioactivo se aleja de este máximo se pierde la estructura de mesoporos y los diámetros de poro obtenidos aumentan indicando que la homogeneidad se pierde debido a que ya no existe una estructura.

Los máximos de superficie específica oscilan para los cuatro tensioactivos entre 0,25 y 0,75 g para una cantidad constante de agua de 30 g y de solución de silicato de sodio de 2 g. Esta diferencia se debe a la diferente longitud de las cadenas de óxidos de etileno de manera que si se calculan los moles correspondientes a estas cantidades se obtiene que los máximos encontrados corresponden a $4,12 \cdot 10^{-3}$ mol/L de P84, $4,28 \cdot 10^{-3}$ mol/L de P123, $3,57 \cdot 10^{-3}$ mol/L de B700 y $5,83 \cdot 10^{-3}$ mol/L de B35. Todas las concentraciones en moles son muy parecidas, excepto la última, en la cual no se visualiza el máximo, que probablemente se encuentre en concentraciones menores,

indicando que para estas cantidades de agua, y solución de silicato de sodio la máxima ordenación se produce para una concentración de alrededor $4 \cdot 10^{-3}$ mol/L de tensioactivo.

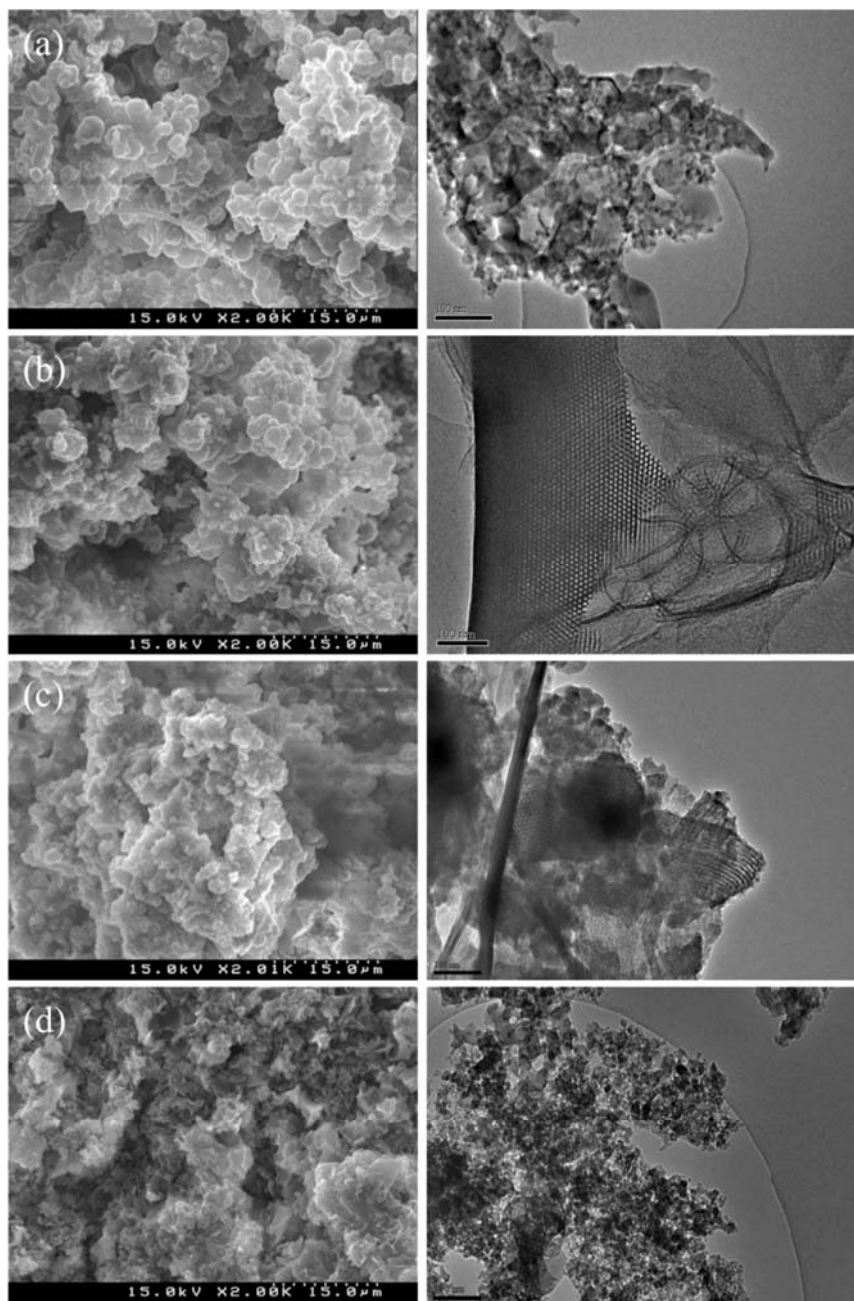


Figura 4. 36. Imágenes de SEM (izquierda) y TEM (derecha) para los materiales obtenidos con 0,25 g de P84 (b) 0,50 g de P84 (c) 0,75 g de P84 y (d) 1,00 g de P84 y una cantidad constante de 2 g de solución de silicato de sodio y 30 g de agua.

La figura 4.37 confirma la estructura de los materiales obtenidos. Los difractogramas de SAXS confirman lo observado en las imágenes de TEM acerca de la estructura de

los mesoporos. Para el caso de 0,25 g y de 1,00 g los espectros no presentan picos, indicando que se trata de materiales no ordenados. En los dos casos muestran caídas suaves indicando que son materiales con áreas superficiales elevadas pero sin orden alguno. Para el material sintetizado con 0,50 g de P84 además de un pico pronunciado a 8,61 nm, se detectaron otros dos picos a 4,87 nm y 4,22 nm. La presencia de estos dos picos sugiere una organización hexagonal de los mesoporos. De acuerdo con la ley de Bragg, la dimensión de la celda unitaria (a_0), la cual es la suma del diámetro de poro y del espesor de la pared del poro puede ser deducida, y está de alrededor de 8,74 nm para el experimento en el que se usa 0,50 g de P84 y 2 g de solución de silicato de sodio.

La ordenación de los poros se pierde progresivamente al aumentar la concentración de tensioactivo como se muestra en los espectros de SAXS para el caso de 0,75 g de P84. Para esta muestra, se observan dos picos anchos y no tan bien definidos indicando la pérdida parcial de orden. En el caso de 1,00 g de P84 no aparecen picos de manera que se puede afirmar que la estructura se ha perdido por completo como se mostraba en las imágenes de TEM de la figura 4.36.

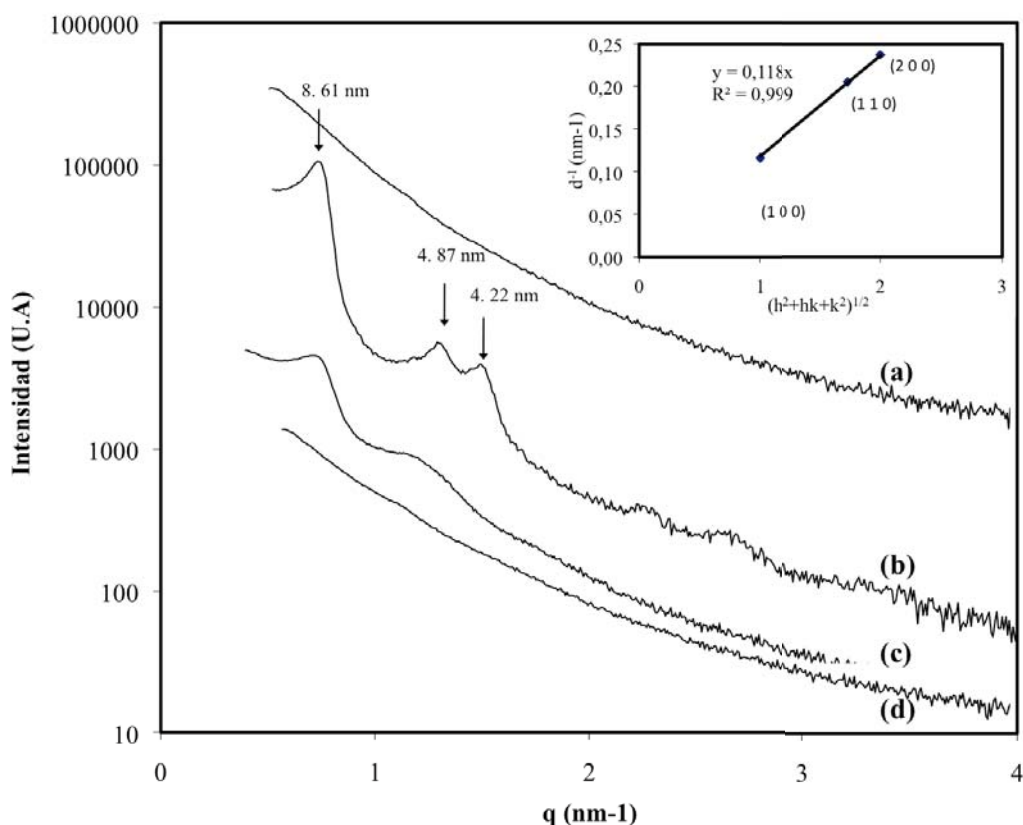


Figura 4. 37. Difractograma de SAXS para los materiales obtenidos con (a) 0.25 g de P84 (b) 0.50 g de P84 (c) 0.75 g de P84 y (d) 1.00 g de P84 y 2 g solución de silicato de sodio. Índices de los picos de SAXS para el espectro de SAXS de la muestra 0,50 g de P84.

Como se ha descrito en el apartado 4.1.1.1, se ha comprobado que una concentración elevada de tensioactivo provoca una distribución de poros no ordenada. Este hecho se atribuye a que la sílica no tiene espacio para distribuirse uniformemente alrededor del tensioactivo ya que éste no puede ordenarse bien por encontrarse en exceso. Al existir tantas moléculas de tensioactivo hay muchas micelas que no pueden distribuirse una al lado de otra ni crecer mucho unidimensionalmente por entorpecerse unas con otras, no pudiendo formar adecuadamente los cilindros que permiten a la sílica condensar en su periferia para formar la matriz ordenada. Se trata de muchos núcleos directores de estructura que crecen simultáneamente y se estorban los unos a los otros impidiendo que se forme la estructura correctamente.

La figura 4.38 muestra la evolución de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno con la relación de tensioactivo (W: 30 g/ S: 0.25-1 g/ SS: 2 g). Se puede

observar que para los experimentos con 30 g/0.25 g 2 g y 30 g/0.50 g/2 g la forma de las isothermas es de tipo IV, típica de los materiales mesoporosos, y para ambos los ciclos de histéresis son anchos. Cuánto mayores son los ciclos de histéresis mayor presencia de poros tienen los materiales indicando que el óptimo se encuentra para la relación 30 g/ 0,50 g/ 2 g como se ha mostrado en los resultados del BET. Además, los resultados de TEM y de SAXS confirman que la máxima estructura de los mesoporos se encuentra precisamente para el uso de 0,50 g de P84.

Las isothermas relativas a los materiales obtenidos con los otros tres tensioactivos se encuentran en el Anexo II. Se puede observar que en todos los casos para el máximo de superficie específica se obtienen las isothermas más parecidas a las de tipo IV, correspondientes a los materiales mesoporosos.

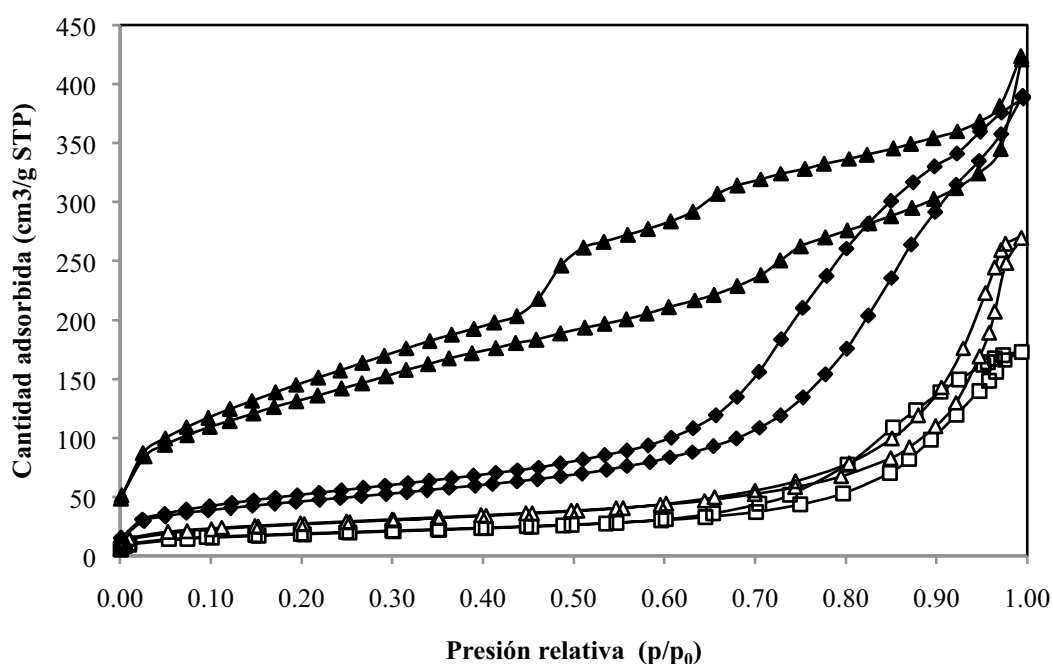


Figura 4. 38. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno para materiales obtenidos con 0,25 g de P84 (puntos negros), 0,50 g de P84 (triángulos negros), 0,75 g de P84 (cuadrados blancos) y 1,00 g de P84 (triángulos blancos) y una cantidad constante de 30 g de agua y 2 g de solución de silicato de sodio.

4.2.2.2. Influencia de la concentración de silicato de sodio.

En la tabla 4.10 se muestran los experimentos que se han realizado con el objetivo de estudiar la influencia de la concentración de silicato de sodio en las propiedades de los materiales obtenidos.

Se buscaban las relaciones agua/tensioactivo/solución de silicato de sodio en las cuales los materiales preparados presentan ordenación en su estructura meso. Estos experimentos se han hecho usando una cantidad constante de agua (30 g) y de tensioactivo. La cantidad de tensioactivo corresponde a la que proporcionaba un máximo en la superficie específica, encontrada para tensioactivo tal y como se ha descrito en el apartado 4.2.2.1, siendo de 0,50 g para los tensioactivos P84 y B700, de 0,75 g para el P123 y de 0,25 g en el caso del B35. Las cantidades utilizadas de solución de silicato de sodio han variado entre 1 g y 4 g. No se ha podido usar menos cantidad de solución de silicato de sodio ya que se obtenía una cantidad de material demasiado pequeña para poder ser analizada debido a que 1 g de solución de silicato de sodio sólo contiene 0,265 g de SiO_2 .

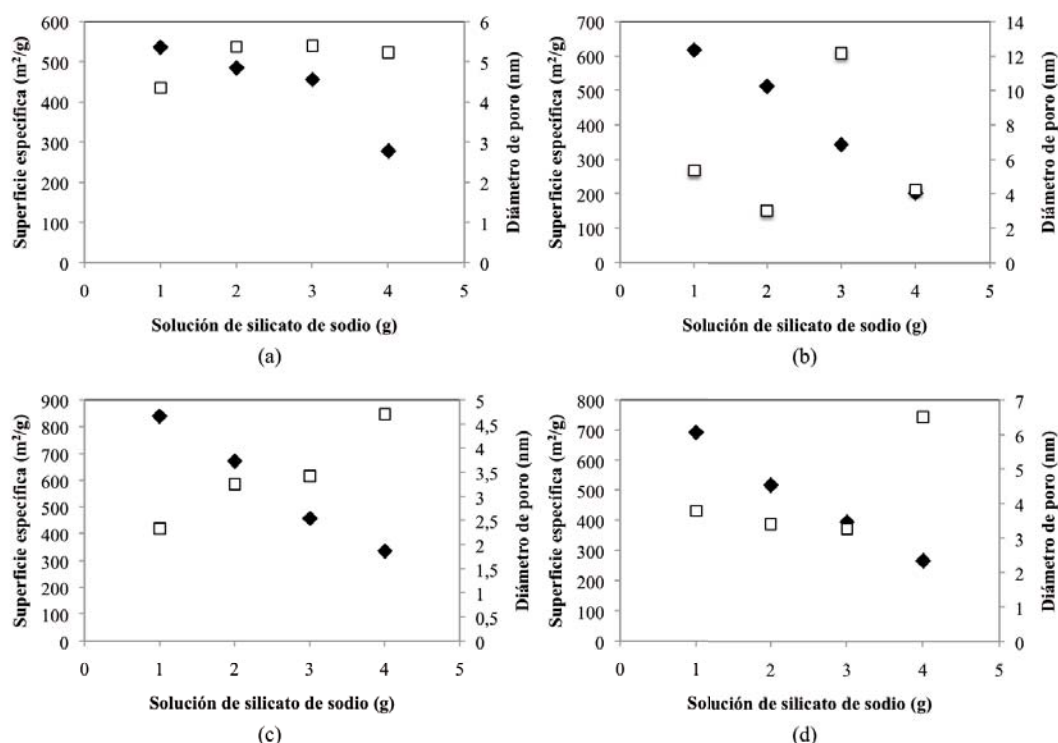


Figura 4. 39. Superficie específica (puntos negros) y diámetro de poro (cuadrados blancos) en función de concentración de solución de silicato de sodio para los materiales obtenidos con (a) P84, (b) P123, (c) B700 y (d) B35.

Cuanta más solución de silicato se usa menor es la superficie específica del material obtenido (figura 4.39). Como sucedió en el apartado 4.1.1.2 para los cuatro tensioactivos se observa la misma tendencia. El diámetro de los mesoporos se encuentra en general entre los 4-6 nm, siendo el diámetro mayor cuanto menor área superficial presentan los materiales, como se observó durante el estudio de la influencia del tensioactivo en los materiales sintetizados.

La figura 4.40 muestra las imágenes de TEM de la evolución de la estructura de los materiales cuando se incrementa la relación de solución de silicato de sodio. Usando 1 g y 2 g de silicato de sodio los materiales presentan un elevado nivel de orden en su mesoestructura, hecho que queda reforzado mediante los resultados de SAXS de los materiales (figura 4.41a y b).

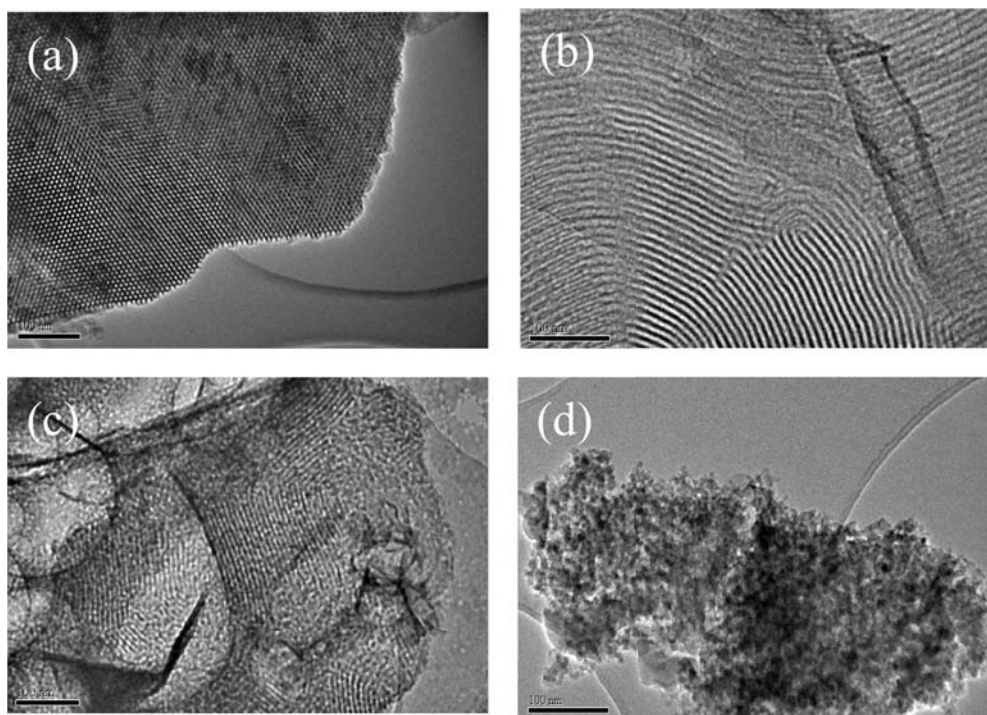


Figura 4. 40. Imágenes de TEM para (a) 1 g de solución de silicato de , SS (b) 2 g de SS (c) 3 g de SS y (d) 4 g de SS para pesos constantes de 30 g de agua y 0.50 g de P84.

Los espectros de SAXS presentan tres picos correspondientes a una distribución hexagonal. La figura 4.40b y c muestran una imagen del canal del poro mientras que la imagen 4.40a muestra la vista de los hexágonos formados por los poros. A pesar de que la imagen 4.40c muestra ordenación de los poros el espectro de SAXS correspondiente a esta muestra sólo presenta un pico ancho indicando que la

estructura de este material es únicamente parcial. Cuando se utiliza una relación de 30 g/ 0,50 g/ 4 g no hay evidencias de orden ni en las imágenes de TEM ni en los resultados de SAXS. Se puede concluir, por tanto, que un exceso de precursor origina una disminución de área específica del material. Este comportamiento ha sido previamente descrito por Stébé et al. ^[209] en su sistema basado en tensioactivos fluorados. Cuando se utilizan grandes cantidades de precursor en relación al tensioactivo se puede asumir que sólo una parte de esta sílica interacciona con el tensioactivo para formar la distribución de canales que origina la estructura mientras que el resto de sílica precipita en su forma amorfa ya que no hay suficiente espacio para que se coloque alrededor del tensioactivo uniformemente para formar la mesoestructura.

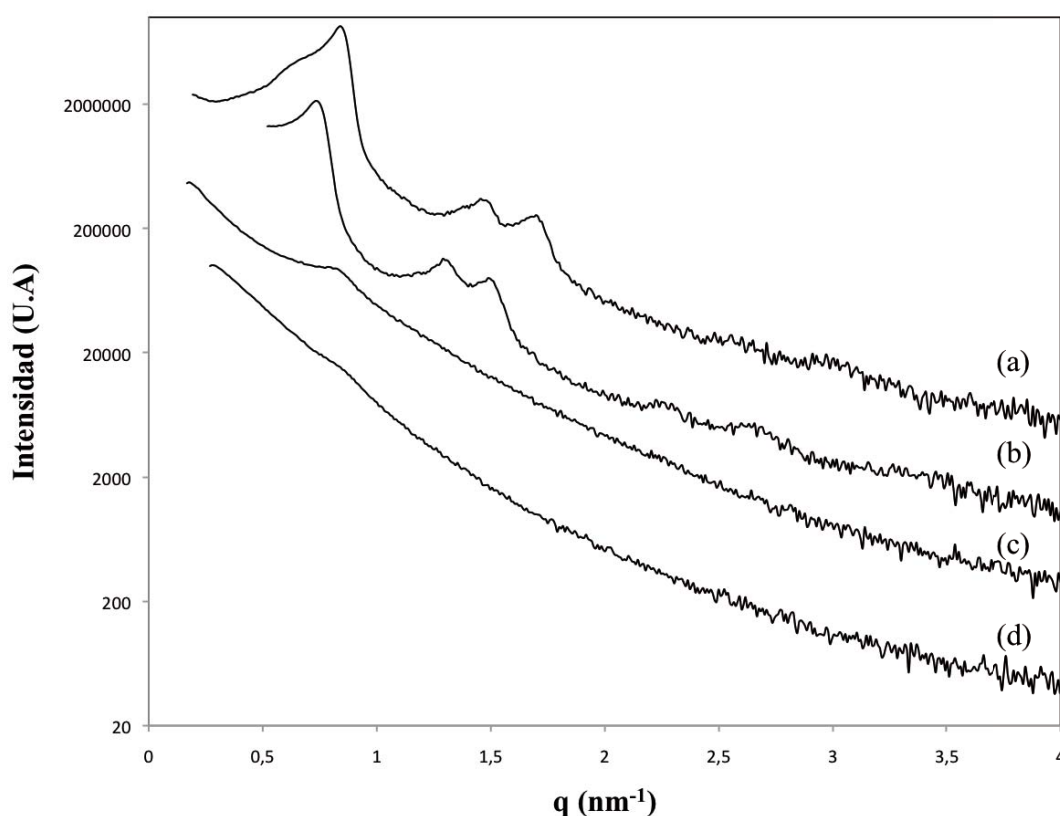


Figura 4. 41. Resultados de SAXS para los materiales con (a) 1 g de SS (b) 2 g de SS (c) 3 g de SS y (d) 4 g de SS, para 30 g de agua y 0,50 g de P84.

La figura 4.42 muestra la evolución de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno frente a la concentración de solución de silicato de sodio. Se puede observar que como las isothermas son muy parecidas en forma, y la isoterma correspondiente al

material con 4 g de SS está por debajo de las otras, como corresponde a que su área superficial es de 300 m²/g mientras que las demás se encuentran alrededor de 500 m²/g.

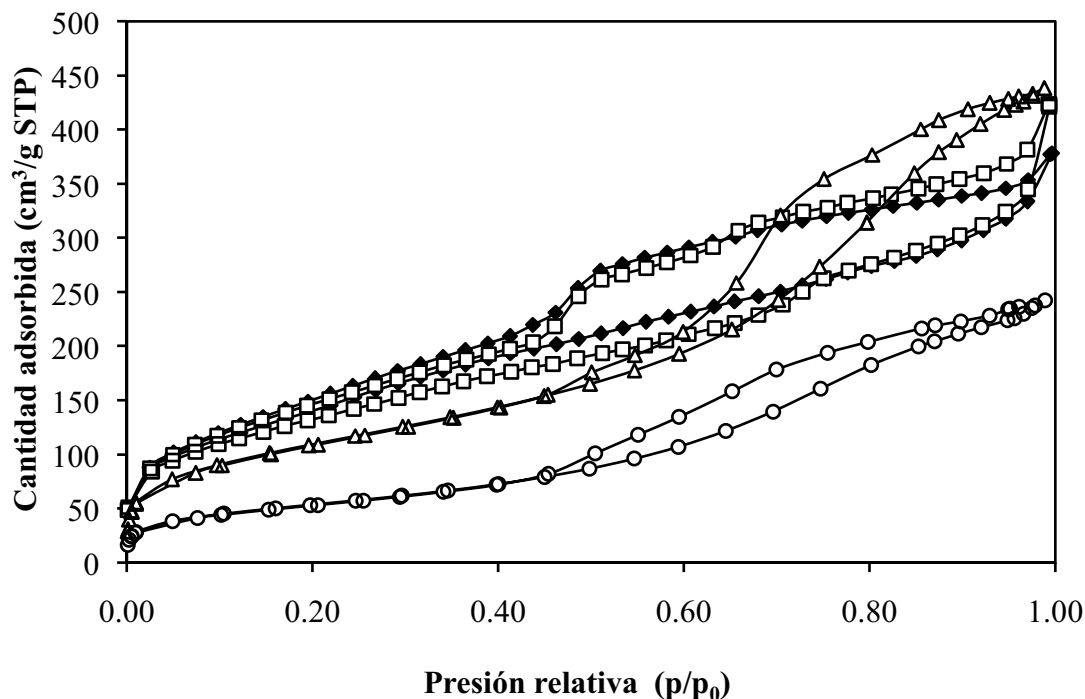


Figura 4. 42. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno para los materiales obtenidos a partir de 1 g de SS (puntos negros), 2 g de SS (cuadrados blancos), 3 g de SS (triángulos blancos) y 4 g de SS (redondas blancas) para unas cantidades constantes de 30 g de agua y 0,50 g de P84.

En el Anexo II se muestran las isotermas para los materiales obtenidos a partir de los otros tres tensioactivos.

Si los resultados obtenidos en el estudio de la influencia del tensioactivo se combinan con éstos donde el efecto de la solución de silicato de sodio es evaluada, se puede concluir que el factor más importante, el cual determina la ordenación de los mesoporos, es la concentración de tensioactivo, que presenta un óptimo alrededor de $4 \cdot 10^{-3}$ mol/L de tensioactivo para 2 g de precursor. En cuanto a la influencia de este último, si se usa un exceso de precursor, la sílica precipita de manera amorfa reduciendo la proporción de estructura ordenada de la muestra. La tabla 4.10 parece mostrar que la concentración de tensioactivo es mucho más determinante que la relación de tensioactivo/solución de silicato de sodio, ya que los experimentos 6 y 7

tienen la misma relación S/SS y muy distinto diámetro de poro y superficie específica. En el experimento 6 la concentración de tensioactivo es demasiado elevada, es decir, hay demasiados núcleos de formación y éstos no pueden crecer adecuadamente en una dimensión ya que están muy cercanos los unos de los otros y se estorban entre ellos impidiendo el crecimiento para dar lugar a la estructura ordenada. En los experimentos 9 y 1, se usa también la misma relación S/SS, pero en el experimento 1 la cantidad de tensioactivo es demasiado pequeña, y probablemente los núcleos de formación están demasiado separados para agruparse los unos con los otros en una estructura ordenada.

Con el objetivo de verificar si el proceso de obtención de materiales mesoporosos a partir de resinas de intercambio iónico es más sostenible que los propuestos hasta ahora también se ha recuperado el tensioactivo como en el apartado 4.2.1. La tabla 4.11 muestra los resultados del análisis elemental de los tensioactivos recuperados y los comerciales. Se puede observar que los resultados son muy similares con la ventaja de que, en este caso, no hay Cl, ya que no se ha introducido en el sistema, ni como catalizador ni durante el lavado. Éste es otro factor importante para preferir el uso de la resina durante la síntesis ya que si se recupera y reutiliza el tensioactivo éste tendrá una mayor pureza y probablemente la purga, en caso de ser necesaria, podrá ser mucho menor que cuando se usa HCl como catalizador, reutilizando por tanto globalmente mayor cantidad de tensioactivo.

Tensioactivo	C (%)	H (%)	O (%)	% total	Relación C/O	Relación C/H
B700	55,84	10,38	34,69	100,91	1,61	5,38
B700res	57,20	10,90	34,73	102,83	1,65	5,25
B35	57,55	10,31	32,05	99,91	1,80	5,58
B35res	57,59	10,76	31,46	99,81	1,83	5,35
P84	59,15	11,18	30,06	100,39	1,97	5,29
P84res	58,14	11,17	30,91	100,22	1,88	5,21
P123	57,20	10,90	30,74	98,84	1,86	5,25
P123res	55,95	10,80	29,51	96,26	1,90	5,18

Tabla 4. 11. Resultados del análisis elemental para los tensioactivos comerciales y para los tensioactivos recuperados utilizando resina de intercambio iónico.

En resumen, en este apartado relativo a la viabilidad industrial de las síntesis actuales para la obtención de materiales mesoestructurados se ha querido dar una visión general de su problemática, principalmente respecto a los aspectos relacionados con el consumo de reactivos como son el tensioactivo y el precursor.

Un primer paso es el uso de un precursor más económico que, además, elimine la formación de alcohol durante la síntesis. Que interfiere en la formación de la estructura.

Comparando las dos rutas utilizadas, CSA y la LCT, la primera presenta numerosas ventajas sobre la segunda. La primera ventaja de la ruta CSA es que el método de obtención de los materiales es más sencillo y con mejores resultados desde el punto de vista de la estructura de los mesoporos. Aunque la ruta LCT a priori presenta la ventaja de poder elegir o diseñar a medida la estructura y el tamaño de los poros, se ha demostrado que es muy complicado obtener los materiales estructurados, y que el gasto de materias primas, especialmente de tensioactivo, es muy superior al de la ruta CSA. En los casos expuestos en este trabajo el gasto de tensioactivo está entre el 25 % y el 50 % en peso, frente a alrededor del 4 % en peso en la ruta CSA. Se ha estudiado la posibilidad de recuperar el tensioactivo utilizado a través de un lavado o extracción con una solución etanol:HCl (1M) 1:1 y mediante un rotavapor evaporar primero el etanol, el cual se puede recuperar con una pureza del 95 % y posteriormente evaporando el agua se puede recoger el residuo restante que es el tensioactivo. Este tensioactivo, cuya tasa de recuperación oscila entre el 70 % - 90 % se reutiliza exitosamente para obtener nuevos materiales con la misma estructura ordenada en sus poros. Los tensioactivos poseen un porcentaje de cloro que puede estar en un rango entre el 2 % y el 9 %, de manera que se necesitará un estudio posterior con el fin de obtener el máximo porcentaje de cloro admisible para que los materiales posean las propiedades deseadas, y establecer así en el proceso de síntesis un porcentaje de purga adecuado para asegurar que los tensioactivos que entran de nuevo al proceso no excedan este máximo de cloro admisible. Otra aproximación hacia la implantación industrial de un proceso de obtención de sílica mesoporosa se basa en el uso de resinas de intercambio iónico como fuente de protones para la síntesis de los materiales. Este método propuesto evita la liberación de iones en el medio y como consecuencia el material no debe ser lavado para eliminar los cationes Na^+ ya que éstos quedan retenidos en la resina cuando los protones son liberados proporcionando

el pH necesario para permitir la condensación de la sílica. Por tanto al usar resinas ácidas no se introduce HCl en el proceso, ni como catalizador ni formando parte de los disolventes de lavado. Por tanto los tensioactivos recuperados no tienen cloro, por lo que la purga a usar en un futuro proceso industrial para reutilizar los tensioactivos será, si es necesaria, menor que sin usar resina, reutilizando en global mayor cantidad de tensioactivo.

Se ha estudiado el efecto de las variables de composición en estas síntesis mostrando que la concentración de tensioactivo alcanza un óptimo alrededor de los $0,15 \cdot 10^{-3}$ mol/L para los cuatro tensioactivos estudiados. También, en los cuatro casos, se observa que al utilizar una relación inferior de solución de silicato de sodio se obtienen materiales con mejor estructura y mayor área específica.

4.3. Preparación de materiales meso-macroporosos.

4.3.1. Obtención de materiales meso-macroporosos mediante el mecanismo de la co-plantilla y el mecanismo de la plantilla cooperativa (ruta CSA).

Desde el descubrimiento de los materiales porosos se han utilizado muchos tensioactivos como agentes directores de la estructura de los mesoporos. La incorporación de macroporos en los materiales mesoporosos mezcla el beneficio de las estructuras mesoporosas y las macroporosas ^[233]. La adición de macroporos puede mejorar la eficiencia de los materiales mesoporosos respecto a la adsorción de moléculas en su superficie, aumentando la velocidad del transporte de materia y reduciendo las limitaciones relacionadas con los fenómenos de difusión ^{[102-103][234]}. En estos materiales los macroporos actúan como canales y facilitan el transporte de las moléculas hacia los mesoporos para ser adsorbidas, o desde los mismos durante la desorción.

Diversos autores ^[106-107] han postulado un método muy popular para la preparación de materiales macroporosos, llamado la plantilla de emulsión (emulsion templating approach). Las emulsiones son dispersiones de un líquido (fase dispersa) en otro líquido inmiscible (fase continua). Con el fin de obtener los materiales meso-macroporosos la fase continua de la emulsión debe ser formulada de tal manera que se pueda formar en ella la estructura mesoporosa, mientras que las gotas de la emulsión son las que producirán los macroporos en el material final. En este trabajo se utilizan emulsiones directas, de manera que la fase continua es acuosa, y en ella se dispondrá el tensioactivo para formar la mesoestructura.

Las emulsiones altamente concentradas, también conocidas como emulsiones de elevada relación de fase interna (HIPRE), se caracterizan por tener un volumen de fase dispersa (ϕ) mayor que ϕ_{\max} , correspondiente al máximo empaquetamiento de gotas esféricas monodispersas e indeformables, siendo ϕ_{\max} de 0,7405. Cuando se presenta una ϕ mayor que ϕ_{\max} estas gotas dejan de presentar una geometría esférica y pasan a tener una forma poliédrica, separadas únicamente por una fina capa de fase continua ^{[175][184]}.

Las emulsiones han sido ampliamente estudiadas en una variedad de aplicaciones, y usadas como plantillas para el diseño de los materiales macroporosos ^[235-240]. En general, a través de esta técnica los materiales meso-macroporosos pueden ser obtenidos mediante el proceso sol-gel, depositándose el material inorgánico, o precursor, que polimeriza en la fase continua. La eliminación posterior de las gotas de la fase dispersa y del tensioactivo mediante calcinación proporciona una red de macroporos conectada a través de una estructura de mesoporos.

En este trabajo se preparan materiales meso-macroporosos a partir de la plantilla de una emulsión y el mecanismo de plantilla cooperativa^[241-242] utilizando la solución de silicato de sodio como precursor tal y como ya se ha estado usando en los experimentos anteriores. En este mecanismo (figura 4.43) la emulsión es formada y estabilizada gracias a las moléculas de tensioactivo que se disponen en la interfase aceite-agua (figura 4.43a), y el tensioactivo en exceso forma micelas esféricas en la fase continua acuosa. Cuando se añade el precursor, éste interacciona con las micelas, que como describieron Imperor-Clerc et al., se ordenan en forma de micelas de tipo de varilla y la sílica se coloca alrededor para formar la mesofase orgánica-inorgánica (figura 4.43b). La mesofase ordenada se forma después de la condensación intermicelar (figura 4.43c). Finalmente el ensamblaje y la polimerización de la sílica se completa con el tratamiento hidrotérmico a temperaturas relativamente elevadas. El material es lavado y calcinado eliminando así el aceite y el tensioactivo que pudieran quedar en el material. Las gotas de la emulsión proporcionan los macroporos y éstos se conectan mediante una estructura ordenada de mesoporos (figura 4.43 d y f).

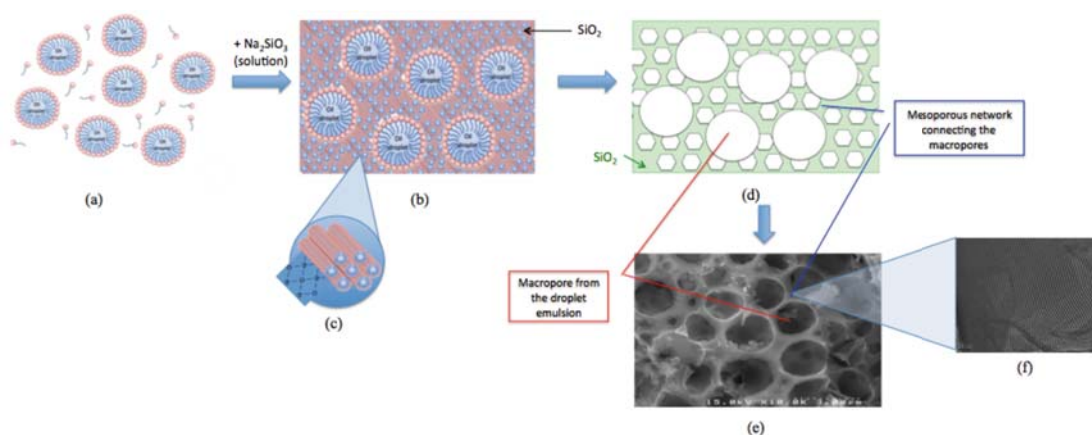


Figura 4. 43. Mecanismo de co-plantilla combinado con el mecanismo de plantilla cooperativa. (a) Formación de la emulsión (b) Autoagregación de las moléculas de tensioactivo y de precursor (c) Polimerización de la sílica en la fase hidrofílica (d) Eliminación de la fase dispersa y del tensioactivo (e) Imágenes de SEM de los macroporos del material (f) Red ordenada de mesoporos que une los macroporos.

La tabla 4.12 muestra los experimentos que se han realizado con el fin de estudiar la influencia de las variables de composición en la formación de materiales meso-macroporosos.

Experimento	Agua (g)	P84 (g)	Silicato de sodio (g)	HCl (g)	Decano (g)	Fase dispersa	S_{BET} (m ² /g)	ϕ (nm)	V_p (cm ³ /g)
P84_Emulsion1	20	1	3	6	7,5	0.20	412	4.14	0.63
P84_Emulsion2	20	1	3	6	20	0.40	395	4.17	0.57
P84_Emulsion3	20	1	3	6	30	0.50	330	4.19	0.51
P84_Emulsion4	20	1	3	6	40	0.57	214	5.59	0.42
P84_Emulsion5	20	1	3	6	90	0.75	154	8.47	0.30
P84_Emulsion14	20	1	1	6	30	0.52	-	-	-
P84_Emulsion6	20	1	2	6	30	0.51	346	6.33	0.66
P84_Emulsion3	20	1	3	6	30	0.50	330	4.19	0.51
P84_Emulsion7	20	1	4	6	30	0.49	209	4.73	0.34
P84_Emulsion8	20	1	5	6	30	0.48	309	5.68	1.37
P84_Emulsion15	20	0.5	3	6	30	0.50	-	-	-
P84_Emulsion9	20	0.75	3	6	30	0.50	709	4.94	2.00
P84_Emulsion10	20	1.25	3	6	30	0.50	375	6.77	0.88
P84_Emulsion11	20	1.5	3	6	30	0.50	648	6.34	1.28
P84_Emulsion12	20	1.75	3	6	30	0.49	836	7.18	2.14
P84_Emulsion13	20	2	3	6	30	0.49	481	7.36	1.06

Tabla 4. 12. Relación de experimentos realizados: Superficie específica (S_{BET}), diámetro de poro (ϕ) y volumen de poro (V_p) en función de las concentraciones de decano, tensioactivo y de solución de silicato de sodio.

En el Anexo III se encuentra la relación de experimentos llevados a cabo para los otros tres tensioactivos utilizados a lo largo del trabajo.

4.3.1.1. Influencia de la fase dispersa.

La figura 4.44 muestra la variación de la superficie específica de los materiales obtenidos al aumentar la fracción de fase dispersa de decano del 0,20 al 0,75. Se observa un descenso significativo de la superficie específica de 412 m²/g a 154 m²/g (figura 4.45). Este comportamiento puede ser explicado por el hecho de que cuando se incrementa la cantidad de decano en la emulsión la interfase aceite-agua también aumenta, y el tensioactivo se dispone preferentemente en la interfase estabilizando la emulsión. Este hecho provoca que haya menos tensioactivo disponible en el agua para formar la estructura de los mesoporos. Por eso, cuanto más fase dispersa menos tensioactivo disponible en el medio hidrofílico y menor densidad de mesoporos ordenados, de manera que esto deriva en una menor superficie específica, ya que a efectos del cálculo de la superficie específica sólo se tiene en consideración la contribución de los poros de tamaño meso (2-50 nm).

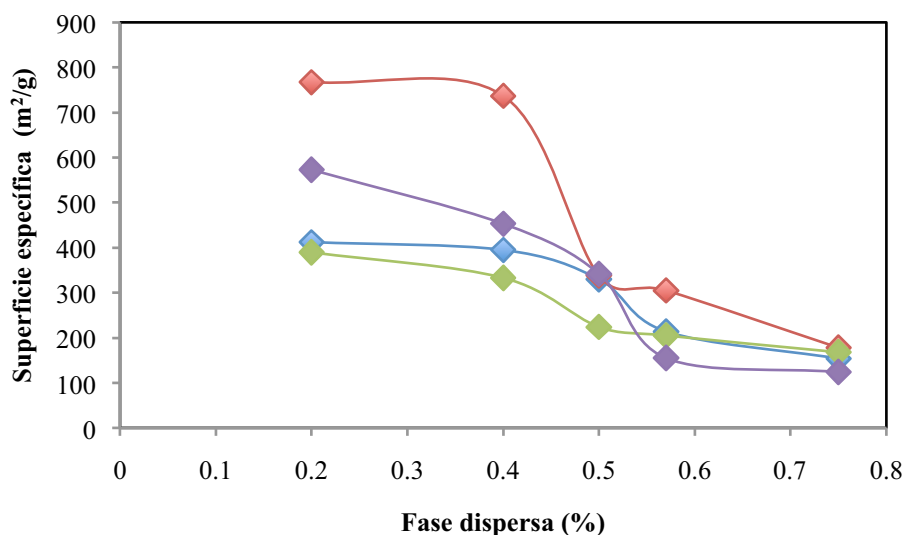


Figura 4. 44. Superficie específica de los materiales obtenidos frente a la fracción de fase dispersa para los tensioactivos P84 (azul), P123 (rojo), B700 (verde) y B35 (lila).

En la tabla 4.12 se puede observar que el diámetro medio de los mesoporos permanece aproximadamente constante hasta un fracción de fase dispersa del 0,50 y se incrementa de 4,1 nm a 8,5 nm al pasar de 0,50 a 0,75 de fracción de fase dispersa.

Este comportamiento puede ser atribuido al hecho de que el decano se coloca en el núcleo de las micelas y provoca un aumento del tamaño de las mismas, de manera que el diámetro de los mesoporos obtenidos también aumenta. Este comportamiento ha sido descrito por Johansson et al. ^[243] que utilizaron heptano para agrandar el tamaño de las micelas y obtener materiales mesoporosos con diámetros de poro de alrededor de 16 nm. Este aumento puede resultar interesante si los materiales obtenidos se usan por ejemplo, para adsorber moléculas relativamente grandes en su estructura, ya que un tamaño de poro muy pequeño restringe el ámbito de aplicación.

La figura 4.45 muestra una serie de imágenes SEM significativas de los materiales obtenidos. Se puede observar que la densidad de macroporos aumenta cuando se incrementa la fracción de fase dispersa, como cabe esperar.

En la muestra correspondiente a una fracción de fase dispersa de 0,75 (figura 4.46e) se puede observar que los macroporos ocupan gran parte del volumen del material y que éstos se encuentran separados los unos de los otros por una fina capa de sílica.

Los macroporos poseen la forma de las gotas de la emulsión, siendo para esta muestra una emulsión altamente concentrada.

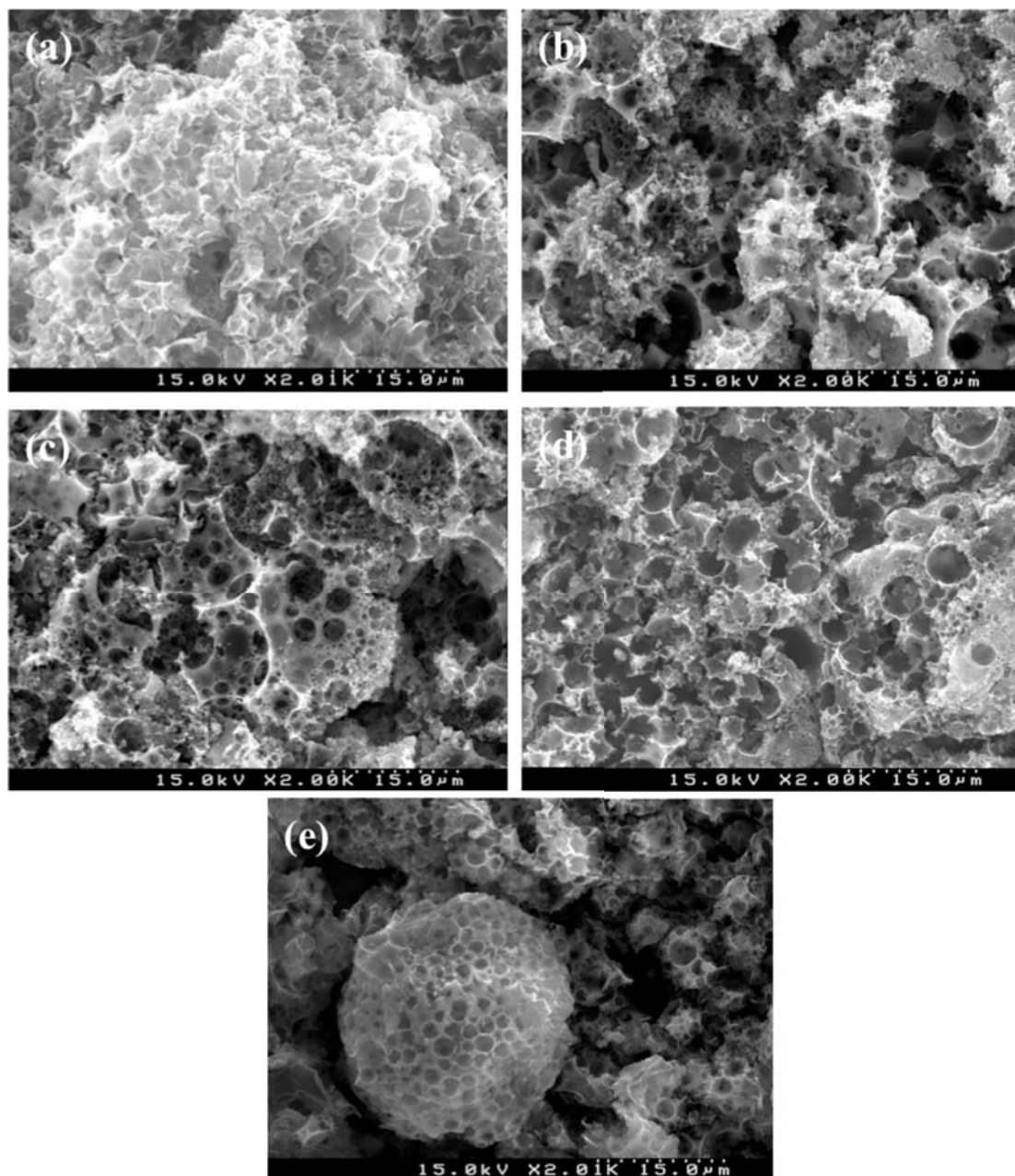


Figura 4. 45. Imágenes de SEM para las muestras obtenidas con el tensioactivo P84 y fracciones de fase dispersa de (a) 0,20, (b) 0,40, (c) 0,50, (d) 0,57 y (e) 0,75.

Con el objetivo de caracterizar los materiales se decidió someter alguna muestra de las emulsiones formadas con el tensioactivo P84 a la técnica de difracción de luz en el matersizer 2000 con el fin de obtener la distribución de las gotas de la emulsión. Debido a que las gotas de dichas emulsiones son las plantillas para la obtención de los

macroporos se analizaron los materiales obtenidos a partir de estas emulsiones mediante el porosímetro de mercurio con la intención de comprobar si el tamaño de los macroporos se corresponde realmente al de las gotas de las emulsiones.

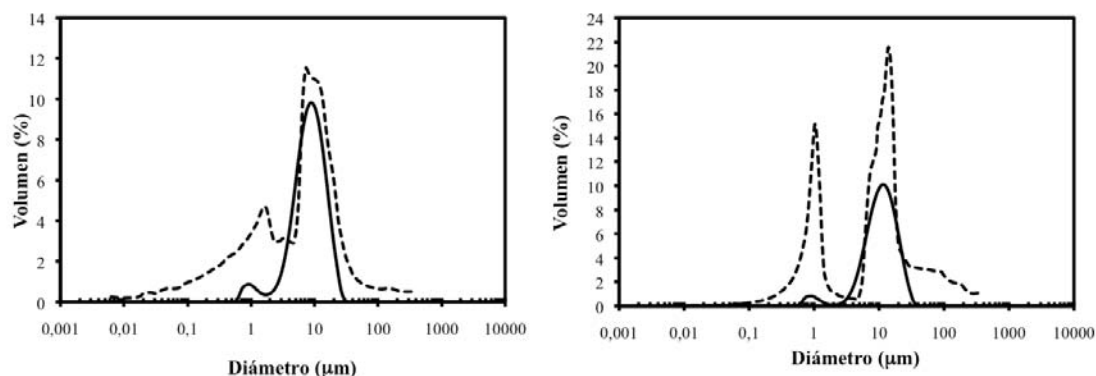


Figura 4. 46. Distribuciones de diámetros de las gotas de la emulsión (línea negra) y distribuciones para los diámetros de los macroporos (línea de puntos) para el sistema con una fracción de fase dispersa de 0,50 (izquierda) y de 0,75 (derecha).

Se puede observar cómo las distribuciones de los macroporos de los materiales se corresponden con las distribuciones de las gotas de las emulsiones que han originado los materiales. De estos resultados se puede concluir que realmente la plantilla de las gotas es un buen método para obtener los macroporos con el diámetro deseado. Por lo tanto, se abre la puerta a sintetizar materiales macroporosos con el tamaño deseado a partir de formar la emulsión modificando los diámetros de las gotas mediante la elección de variables de composición y de preparación.

Las imágenes de TEM (figura 4.47) muestran que los materiales meso-macroporosos están claramente ordenados en su estructura meso, con los canales bien orientados (figura 4.47c y e). En la figura 4.47a se puede observar la disposición característica de tipo de panel de abeja típica de las estructuras hexagonales. A partir de estas observaciones se puede concluir que las paredes que envuelven los macroporos están formadas por una red bien estructurada de mesoporos. Las imágenes 4.47c y d muestran que los materiales poseen poros del dominio macro (mayores de 50 nm) formados a partir de la emulsión rodeados de los poros mesoestructurados. Los macroporos mayores son observados mediante las imágenes de SEM.

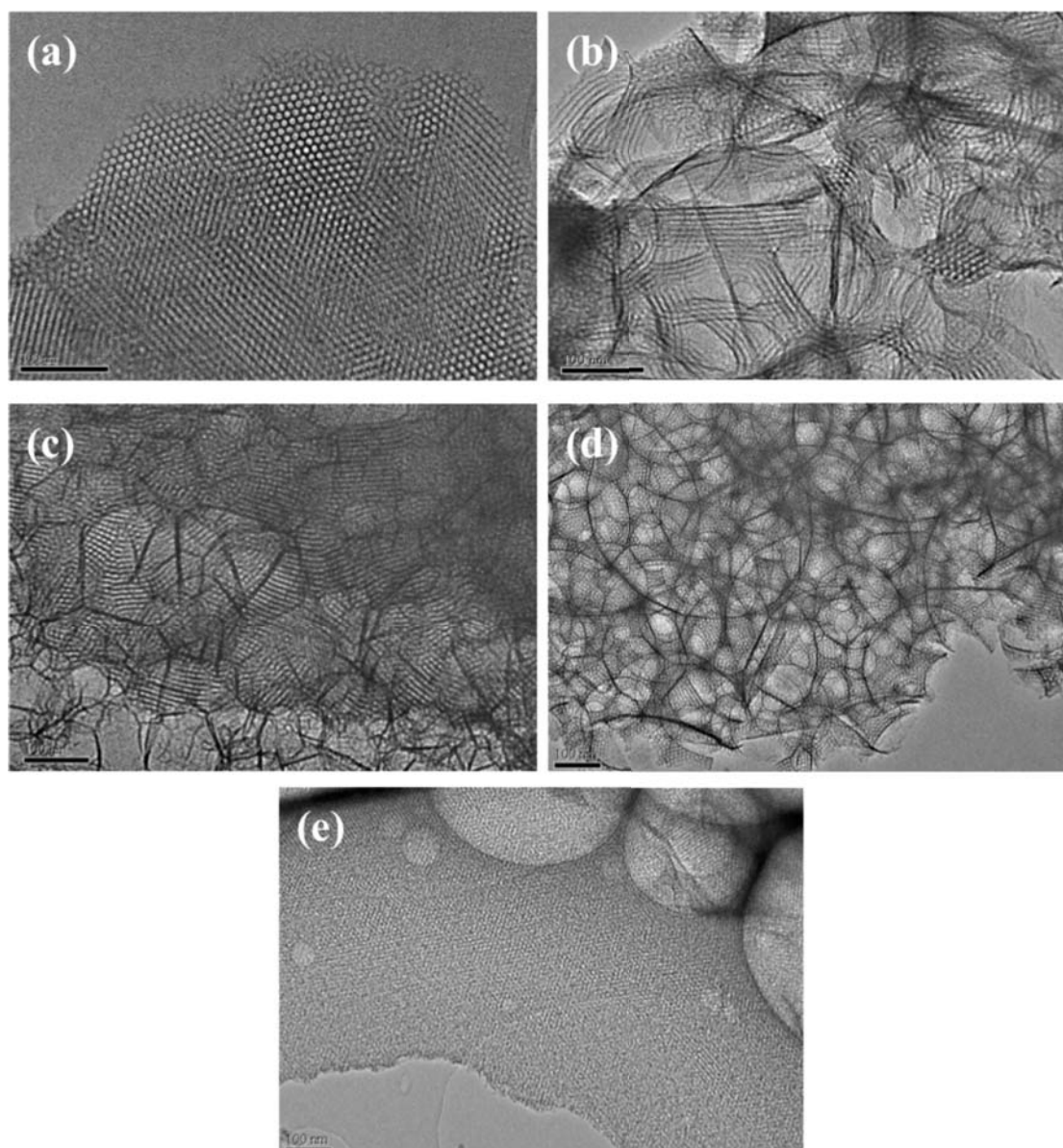


Figura 4. 47. Imágenes de TEM de los diferentes materiales obtenidos con el tensioactivo P84 y una fracción de decano de (a) 0,20 (b) 0,40 (c) 0,50 (d) 0,57 y (e) 0,75.

Con el fin de establecer la estructura de los materiales se realizaron análisis de SAXS a tres de ellos. La intensidad de los picos obtenidos es baja (figura 4.48) debido principalmente al hecho de que los materiales presentan gran cantidad de macroporos y una baja intensidad es debida normalmente a un espesor pequeño del material. Es decir, la capa de sílica que existe entre los macroporos es más pequeña cuanto mayor cantidad de fase dispersa existe. En la figura 4.48 se muestran los difractogramas de SAXS para tres muestras con diferente fracción de decano usando el tensioactivo P84. En el primero, con una fracción de 0,20 se observan tres picos en el espectro. La

relación de los picos es la de $1:\sqrt{3}:2$, la cual indica una posible estructura hexagonal que refuerza la imagen de TEM con la disposición de tipo panel de abeja. De acuerdo con la ley de Bragg, la dimensión de la celda unitaria ($a_0=2d_{100}/\sqrt{3}$), que corresponde a la suma del diámetro de poro y del espesor de la pared del poro, puede calcularse y su valor es de 9,19 nm. Para una fracción de fase dispersa de 0,50 el primer pico corresponde a una dimensión de la celda de 11,8 nm. Este hecho confirma los resultados descritos por Du et al.^[244] y Blin et al.^[245], que concluían que cuanto mayor cantidad de fase dispersa se usa mayor es la dimensión de la celda del material obtenido.

Se puede observar que al aumentar el porcentaje de fase dispersa la ordenación observada por SAXS se hace menos clara, a pesar de que las imágenes obtenidas a través del TEM mostraban orden incluso en el material obtenido a partir de una emulsión altamente concentrada. Esto es debido, como se ha comentado, a la disminución progresiva de la pared mesoporosa entre los macroporos.

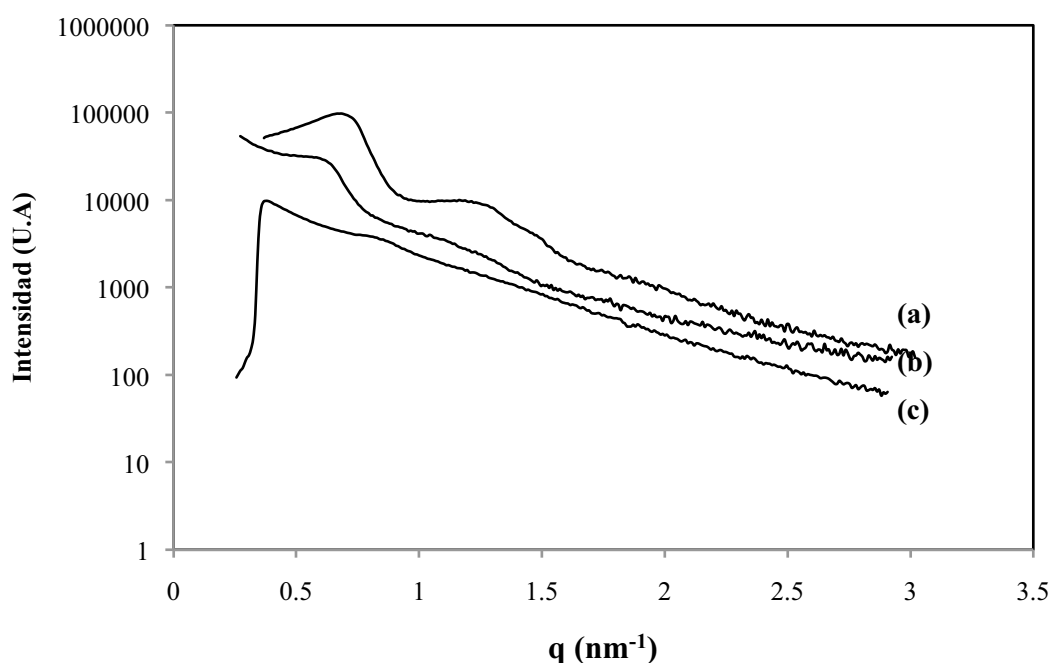


Figura 4. 48. Resultados de SAXS para el material obtenido con P84 y (a) fracción de decano de 0,20 , (b) fracción de decano de 0,50 y (c) fracción de decano de 0,75.

Las isothermas de adsorción-desorción y las correspondientes distribuciones de los tamaños de los poros se muestran en la figura 4.49. Se observa que las formas de las

isotermas varían al aumentar la fracción de fase dispersa. Se pasa de una isoterma de tipo IV para la fracción de 0,20 típica de los materiales mesoporosos a una isoterma del tipo II para un porcentaje de fase dispersa del 75 %. Se puede apreciar que a medida que aumenta la fracción de fase dispersa la zona correspondiente a presiones relativas altas presentan un aumento elevado típico de los materiales macroporosos. Este aumento se aprecia más en el caso del material con un 0,75 de fracción de fase dispersa (figura 4.49 e) que presenta una isoterma muy alejada de la típica IV de materiales mesoporosos y cercana a la isoterma tipo II asociada a los materiales macroporosos debido a que ha aumentado muy apreciablemente la macroporosidad de la muestra. Estas conclusiones son similares a las obtenidas por Stébé et al. ^[245] aunque en su estudio para fracciones de fase dispersa superiores a 0,45 la estructura colapsaba y no se obtenía orden en la mesofase.

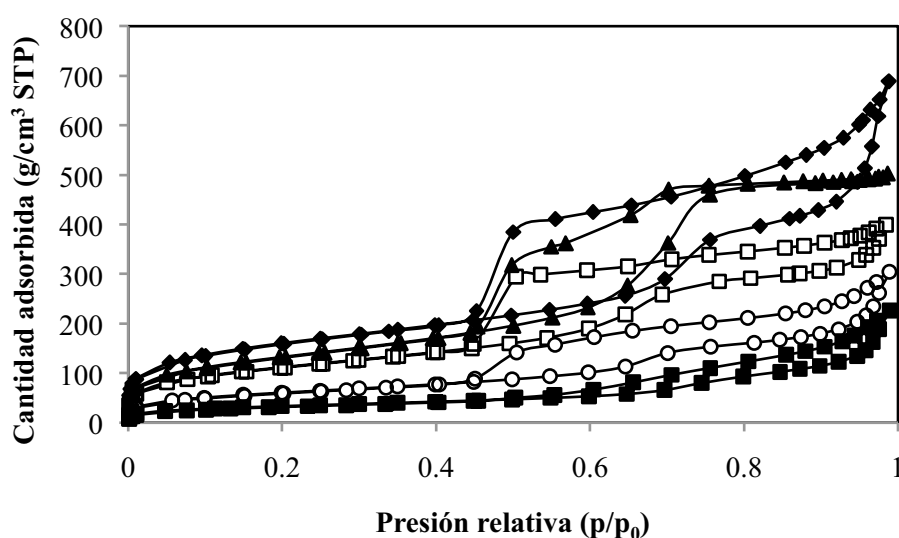


Figura 4. 49. Evolución de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno para los materiales obtenidos con el tensioactivo P84 para fracciones de fase dispersa de 0,20 (triángulos), 0,40 (cuadrados blancos), 0,50 (diamantes negros), 0,57 (círculos) y 0,75 (cuadrados negros) para una cantidad constante de 1 g de tensioactivo y de 3 g de silicato de sodio.

4.3.1.2. Influencia de la concentración de tensioactivo.

La tabla 4.12 muestra los diferentes experimentos que se han llevado a cabo para estudiar la influencia de la concentración de tensioactivo en las propiedades de los

materiales meso-macroporosos ordenados obtenidos para una fracción constante de fase dispersa de 0,50.

Las imágenes de SEM (figura 4.50) muestran la morfología de los materiales obtenidos con las cantidades extremas del rango de tensioactivo utilizado, en este caso P84. Se puede apreciar que son muy similares, indicando que la concentración de tensioactivo no afecta a la morfología del material. Las imágenes de TEM que se muestran en la parte superior derecha de la misma figura permiten ver cómo cambia la estructura al aumentar la concentración de tensioactivo utilizada. Para las dos cantidades de tensioactivo usadas como límites de estudio, 0,75 g y 2 g de P84 se puede ver una ordenación parcial de los poros en las imágenes de TEM.

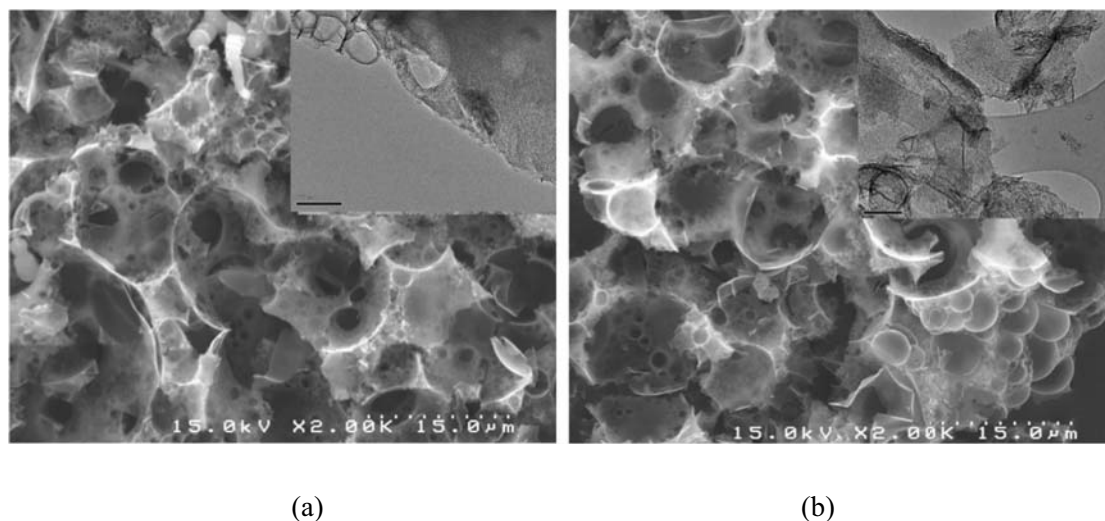


Figura 4. 50. Imágenes de SEM y TEM para los materiales obtenidos con (a) 0.75 g de P84 y (b) 2 g de P84 para una fracción de fase dispersa constante de 0,50 y 3 g de solución de silicato de sodio.

La figura 4.51 muestra la evolución de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno al aumentar la concentración de tensioactivo. En todos los casos las isothermas presentan la típica ascendencia final de las isothermas a elevadas presión relativas (p/p_0) de los materiales macroporosos debido a que todos los materiales poseen una fracción de fase dispersa de 0,50. Se puede observar que el ciclo de histéresis se va haciendo más estrecho al incrementarse la cantidad de tensioactivo utilizada.

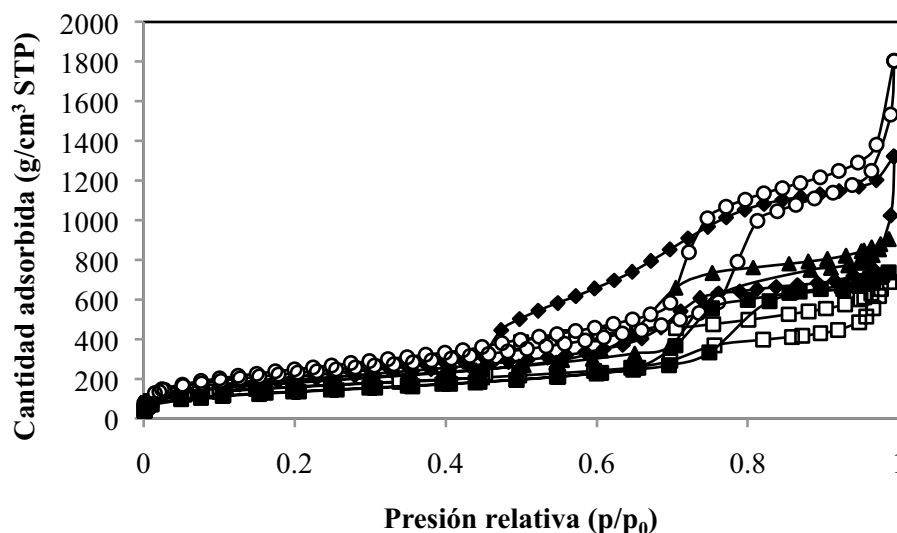


Figura 4. 51. Evolución de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno para cantidades de P84 de 0,75 g (diamantes negros), 1 g (cuadrados blancos), 1,5 g (triángulos negros), 1,75 g (círculos blancos) y 2 g (cuadrados negros) para un volumen de fase dispersa del 0,50 y una cantidad de silicato de sodio de 3 g.

La figura 4.52 muestra la dependencia de la superficie específica con la concentración de tensioactivo. Se puede observar que en el rango donde los materiales están ordenados al aumentar la concentración de tensioactivo aumenta el área específica. Esto se debe a que si existe poco tensioactivo éste sólo se dispone en la interfase aceite-tensioactivo y no puede formar bien la mesoestructura, y cuando se aumenta la concentración de tensioactivo existe más tensioactivo para formar la estructura. Al superar cierta concentración de tensioactivo ésta ya es demasiado elevada y el comportamiento del sistema es análogo al ya explicado en el apartado 4.1.1.1: un exceso de tensioactivo provoca una densidad de micelas demasiado elevada para que puedan crecer unidimensionalmente de forma correcta al entorpecerse unas a otras, de modo que no se forman micelas cilíndricas lo suficientemente largas y no se pueden empaquetar adecuadamente para formar la plantilla hexagonal requerida para que el silicato condense a su alrededor y juntos cooperen para formar la estructura. El diámetro de los mesoporos permanece constante alrededor de los 7 nm en el rango en el que se obtienen los materiales ordenados. Este diámetro, en comparación al de los materiales mesoporosos obtenidos en el apartado 4.1.1.1 ha aumentado, debido a la presencia de decano, que actúa como un agente que hincha las micelas, y por el efecto de la emulsión.

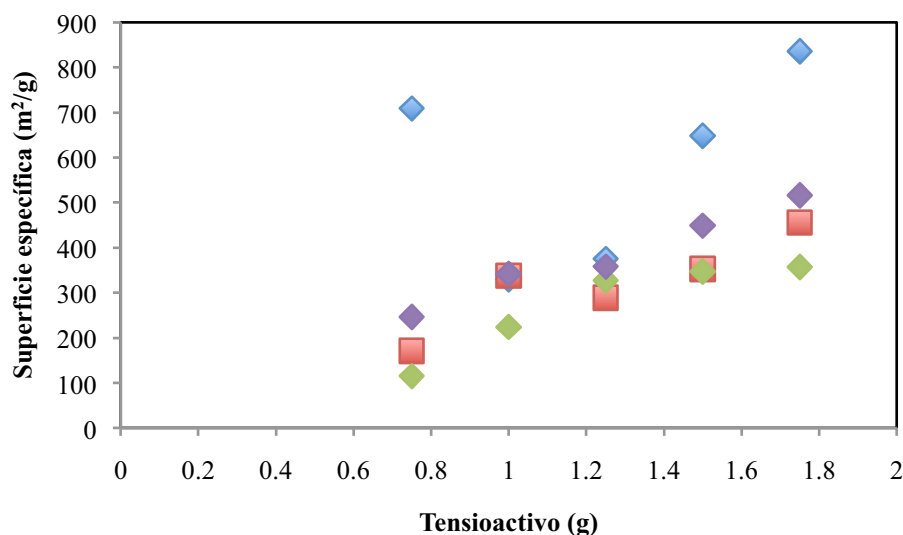


Figura 4. 52. Superficie específica de los materiales obtenidos frente a la concentración de tensioactivo P84 (azul), P123 (rojo), B700 (verde) y B35 (lila).

4.3.1.3. Influencia de la concentración de solución de silicato de sodio.

En la tabla 4.12 se mostraron los experimentos realizados para el estudio de la influencia del precursor sobre las propiedades de los materiales meso-macroporosos usando una cantidad constante de 1 g de tensioactivo y una fracción de fase dispersa de 0,50. El rango estudiado es de 1 g a 5 g de solución de silicato de sodio.

Las imágenes de TEM (figura4.53) no muestran orden en la fase meso del material meso-macroporoso obtenido con 1,00 g de precursor. Probablemente este hecho se deba a que se utiliza una cantidad demasiado pequeña de precursor y éste no puede polimerizar de manera homogénea mediante el mecanismo de autoagregación cooperativa ya que no está en concentración suficiente para rodear adecuadamente la superficie de las estructuras formadas por el tensioactivo. En el caso del uso de 5,00 g de solución, las imágenes de TEM muestran que el material presenta simultáneamente zonas ordenadas y zonas desordenadas, indicando que una elevada concentración de silicato puede originar una pérdida de orden debido a que hay demasiado SiO_2 que puede polimerizar de manera descontrolada sin dejar que la estructura de tensioactivo se ordene, y cubrir los mesoporos provocando la no ordenación del material, tal y como ocurría cuando se estudiaron los materiales mesoporosos. En las imágenes de SEM se puede observar que para el caso de 1,00 g de solución de silicato de sodio los

macroporos se encuentran mejor definidos que en el caso de los 5,00 g, donde existen aglomeraciones de sílica que dificulta la correcta distribución de los poros mesoporos e incluso de los de tamaño macro.

Las imágenes para los materiales obtenidos con el P123, B700 y B35 se encuentran en el Anexo III.

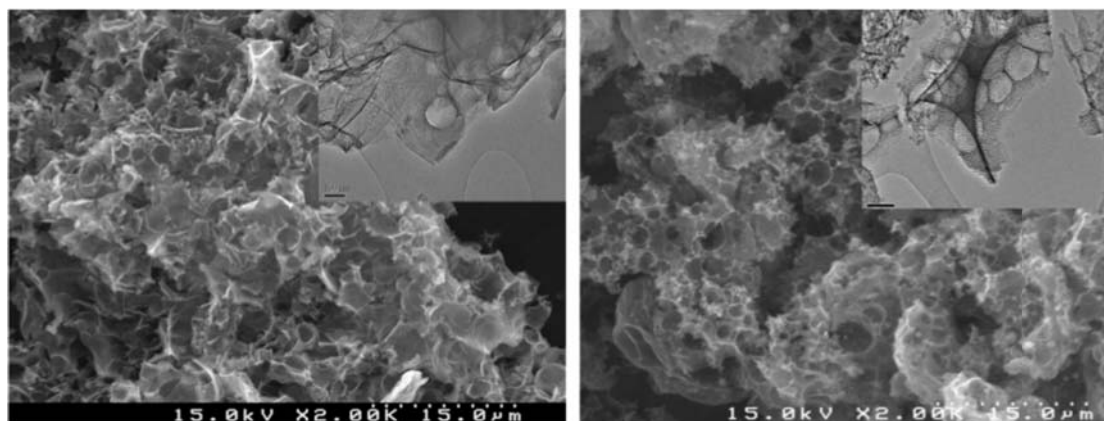


Figura 4. 53. Imágenes de SEM y TEM para los materiales obtenidos con P84 (izquierda) 2 g de solución de silicato de sodio y (derecha) 5 g de solución de silicato de sodio para una fracción de fase dispersa constante de 0,50 y 1 g de tensioactivo.

La figura 4.54 muestra las isothermas de adsorción-desorción al aumentar la concentración de precursor. Cuanto menos silicato se usa (siempre estando en el rango de obtención de materiales ordenados) más se aleja la forma de la isoterma del tipo IV de los materiales mesoporosos. Los ciclos de histéresis cambian pasando del tipo H1 en el caso del uso de 2 g de silicato, al H2 para los materiales obtenidos con 3 g y 4 g y un ciclo del tipo H3 para el caso de 5 g de silicato. El tipo H1 indica que el material es poroso con una distribución de tamaños de poro estrecha y en este caso alrededor de los 6 nm de diámetro medio. EL tipo H2 se interpreta como poros de cuello estrechos (frecuentemente referidos como poros del tipo botella de tinta). El ciclo de histéresis del tipo H3 no se estabiliza a presiones relativas próximas a la presión de saturación y se asocia a materiales formando agregados de partículas planas.

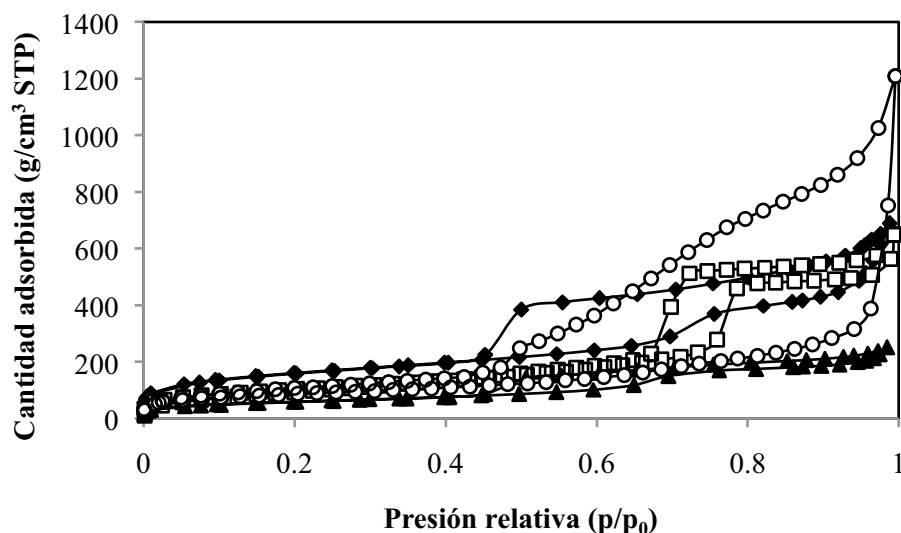


Figura 4. 54. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno en función del contenido de solución de silicato de sodio para una fracción de fase dispersa de 0,50 y 1 g de P84. 2 g de silicato de sodio (cuadrados blancos), 3 g (diamantes negros), 4 g (triángulos negros) y 5 g (círculos blancos).

La figura 4.55 muestra la influencia de la concentración de precursor sobre propiedades de los materiales como la superficie específica y el diámetro de los mesoporos. Se puede observar que al aumentar la concentración de silicato de sodio la superficie específica presenta un ligero descenso. Este comportamiento ha sido ya explicado en el apartado 4.1.1.2 y es debido a que un exceso de sílica polimeriza de manera descontrolada envolviendo la estructura formada por el tensioactivo.

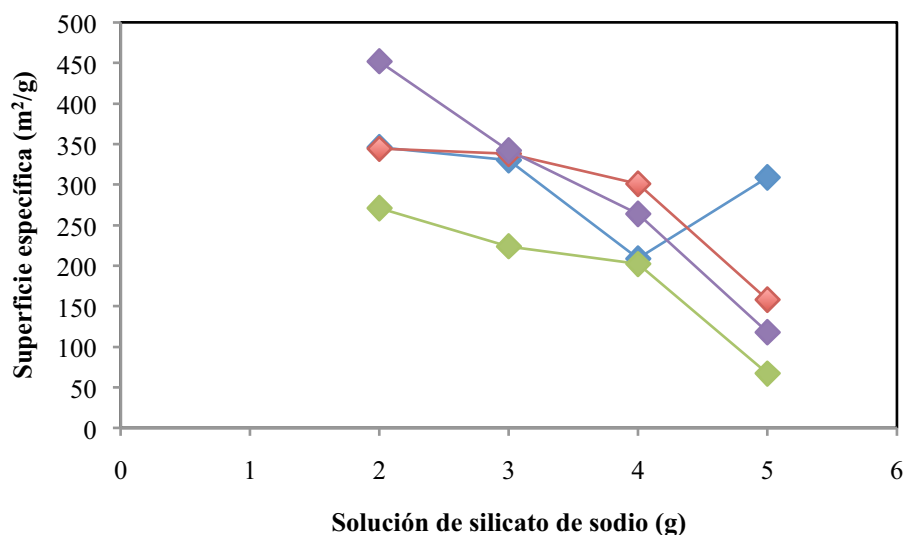


Figura 4. 55. Influencia de la cantidad de solución de silicato de sodio sobre la superficie específica de los materiales obtenidos frente a la concentración de silicato de sodio para los tensioactivos P84 (azul), P123 (rojo), B700 (verde) y B35 (lila).

El diámetro de los poros no muestra una clara dependencia con la concentración de precursor en el rango estudiado.

4.3.2. Obtención de materiales meso-macroporosos a partir del mecanismo LCT y la co-plantilla de emulsión.

Los materiales meso-macroporosos, al igual que los materiales mesoporosos podrían sintetizarse, a priori, a partir de una plantilla de cristal líquido preformada. Para ello se deberá preparar la emulsión de manera que su fase externa esté formada por un cristal líquido, y posteriormente añadir el precursor para que polimerice en el dominio hidrofílico del sistema formando una matriz de sílica que rodee las gotas de la emulsión que originarán los macroporos mientras que la estructura de cristal líquido para formará los mesoporos del material final.

Como se ha descrito en el apartado 4.1 la otra ruta para obtener los materiales a partir de la plantilla de cristal líquido es la LCT. En este apartado se pretende obtener materiales con una elevada macroporosidad proporcionada por la plantilla de una emulsión. Para lograr esta densidad de macroporos tan grande se necesita formar emulsiones altamente concentradas cuya fase continua, es decir, en la fase acuosa, sea

un cristal líquido gracias al tensioactivo no utilizado para estabilizar las gotas de la emulsión forme un cristal líquido. En este caso, como se ha comentado en el apartado 4.1.2, se trabaja con cuatro tensioactivos que pueden llegar a formar cinco estructuras diferentes de cristales líquidos. Como se ha demostrado en el apartado 4.3.1.1, a partir de las gotas de la emulsión se obtienen los macroporos, de manera que mediante la caracterización de las emulsiones se puede llegar a estimar cuál será el tamaño de los macroporos del material. En este apartado se trabajará sólo con emulsiones altamente concentradas, las cuales se caracterizan por tener un volumen de fase dispersa mayor al 74 %, y las gotas de las emulsiones ya no son totalmente esféricas e indeformables como en el caso de las emulsiones concentradas. Por este motivo, se analizarán los materiales obtenidos y se compararán los macroporos con los diámetros de las emulsiones que originan estos materiales.

4.3.2.1. Caracterización de la fase externa de las emulsiones.

En primer lugar, si se desea seguir la ruta LCT, se necesita que la fase externa de la emulsión altamente concentrada presente cristal líquido. Con este fin, se prepararon una serie de emulsiones con los sistemas a estudiar.

Para el sistema agua/P84/decano, se partió de una relación agua:P84 (fase continua) de 0,6:0,4 y se formaron emulsiones con un porcentaje de fase dispersa del 0%, es decir, sin emulsión alguna, 20 %, 50 %, y 85 %. Estas emulsiones fueron analizadas mediante SAXS obteniendo los difractogramas que se muestran en la figura 4.56.

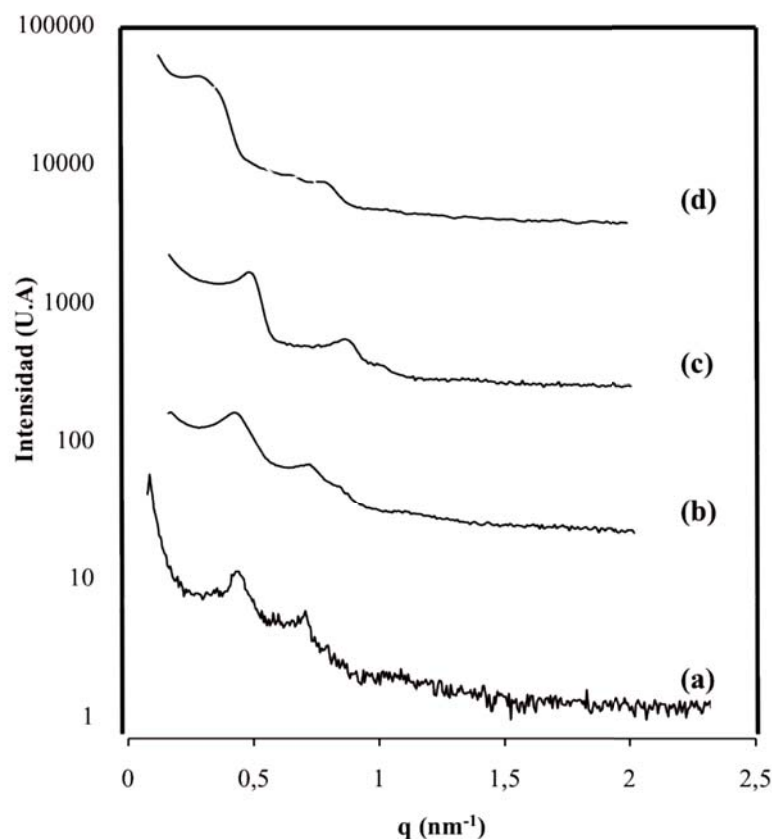


Figura 4. 56. Difractogramas de SAXS para las muestras con un (a) 0 %, (b) 20 %, (c) 50 % y (d) 85% de decano para una relación agua:P84 0,6:0,4.

Se observan dos picos para el caso de agua:P84 0,6:0,4 que corresponden a una relación $1:\sqrt{3}$. Como se ha comentado en el apartado 4.1.2 esta relación es probable que sea la correspondiente a un cristal líquido cúbico del tipo Fd3m cuyos dos primeros picos se encuentran en estas relaciones. Al ir aumentando la fracción de fase dispersa se aprecia que los picos obtenidos se van haciendo más anchos de manera que la estructura en la fase continua se convierte en menos obvia ya que las gotas de la emulsión distorsionan la medida, tal y como se ha comentado en apartados anteriores. Se aprecian tres picos en el caso de las emulsiones con el 20 % y el 50 % que corresponden a una distancia entre picos de $1:\sqrt{3}:2$. Esta relación de picos ya no corresponde a una estructura Fd3m, y lo más probable es que se haya transformado en una hexagonal. Esto se puede deber al hecho de que hay menos tensioactivo en el

agua, quizá porque los tensioactivos comerciales son mezclas de isómeros y el aceite extrae los isómeros menos oxietilenados pudiendo variar la concentración en el agua originando una concentración de tensioactivo menor que da lugar a la estructura de cristal líquido hexagonal.

Para el tensioactivo P123 se han observado diferentes estructuras según sea la concentración de tensioactivo en el agua. Para el caso de una relación agua:P123 0,6:0,4 en la fase continua se obtienen los espectros de SAXS mostrados en la figura 4.57. Se puede observar que al igual que en el caso del sistema P84 al aumentar la fase dispersa los picos obtenidos se vuelven menos intensos y a partir de una fracción de fase dispersa del 50 % se pierde uno de los tres picos.

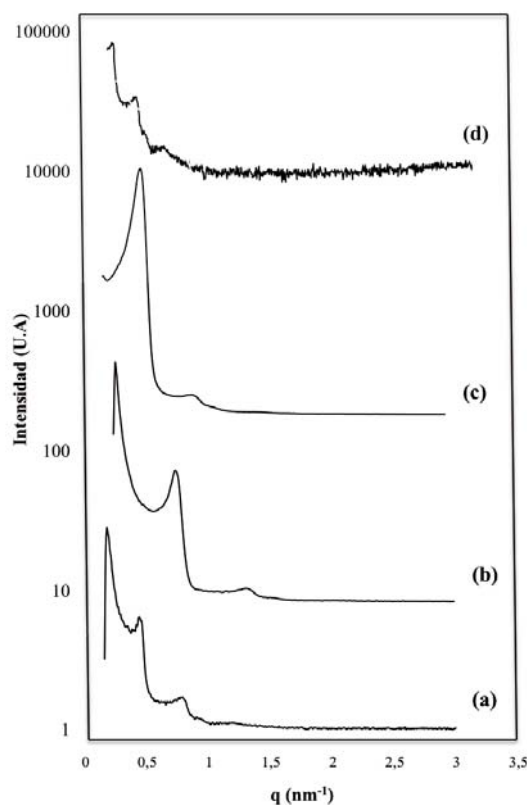


Figura 4. 57. Difractogramas de SAXS para las muestras con un (a) 0 %, (b) 20 %, (c) 50 % y (d) 85 % de decano con una relación constante de fase continua agua:P123 0,6:0,4.

Para el caso de las emulsiones con una relación de fase continua agua:P123 0,5:0,5 el comportamiento es el mismo, pero partiendo de una estructura laminar (figura 4.58). Se pueden observar tres picos hasta que se alcanza una fracción de fase dispersa del

50 %, estos picos presentan una relación 1:2:3. De este modo, se concluye que para el sistema agua:P123 se alcanza la primera estructura de cristal líquido para un 40 % de tensioactivo, y ésta es de tipo hexagonal, y al ir aumentando la concentración de P123 hasta el 50 % el tensioactivo se ordena en una estructura laminar, que presenta un grado de curvatura menor como se ha explicado en el apartado 1.6 de la introducción.

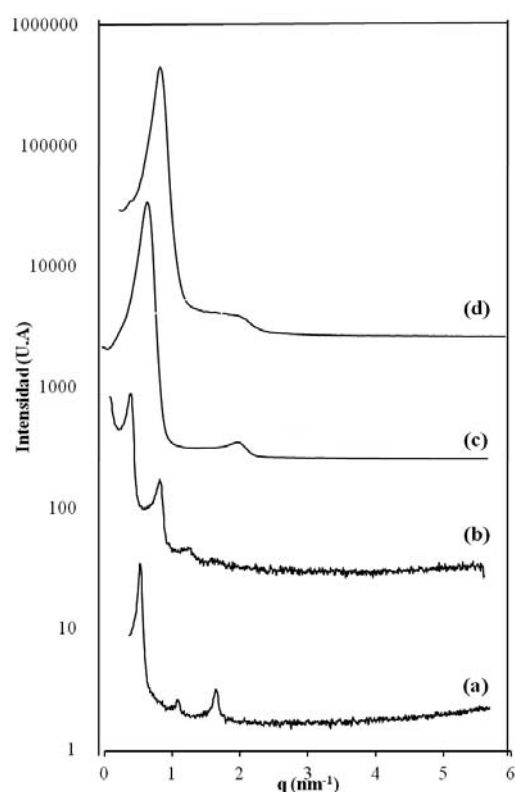


Figura 4. 58. Difractogramas de SAXS para las muestras con un (a) 0 %, (b) 20 %, (c) 50 % y (d) 85 % de decano con una relación constante de fase continua agua:P123 0,5:0,5.

Para el caso de los tensioactivos de la familia Brij, el Brij 700 presenta una estructura cúbica, del tipo Im3m como se ha comentado en el apartado 4.1.2 y al ir formando emulsiones cada vez más concentradas los picos se convierten en menos intensos, hasta el punto del difractograma mostrado en la figura 4.59d en el que apenas se distinguen dos picos debido al elevado porcentaje de fase dispersa que contiene la emulsión.

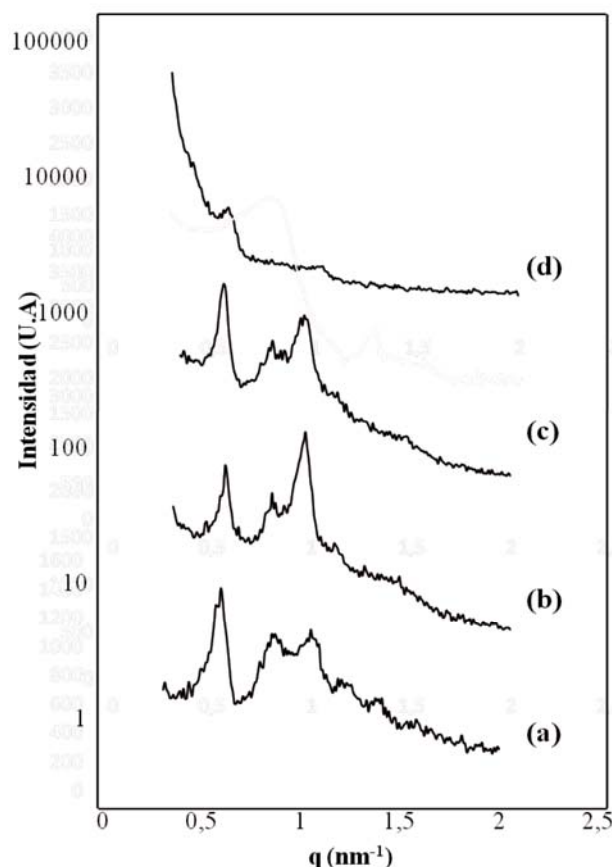


Figura 4. 59. Difractogramas de SAXS para las muestras con un (a) 0 %, (b) 20 %, (c) 50 % y (d) 82,5 % de decano con una relación constante de fase continua agua:B700 0,75:0,25.

Para el caso del tensioactivo B35, la estructura formada por una relación agua:B35 0,7:0,3 es de tipo Pn3m, y al ir aumentando la fracción de decano se observa que con sólo un 20 % ya se han perdido dos de los cinco picos iniciales, quedando al final sólo dos picos. Mediante estos dos picos es imposible saber cuál es la estructura de la fase continua de la emulsión para un porcentaje de 85 % de decano, pero si se observa la evolución de los difractogramas se puede apreciar cómo los picos suelen estar en la misma posición, con lo cual se supone, con todas las reservas, que la estructura, aunque es más difícil de comprobar debido a la mayor presencia de gotas de la fase dispersa sigue manteniéndose.

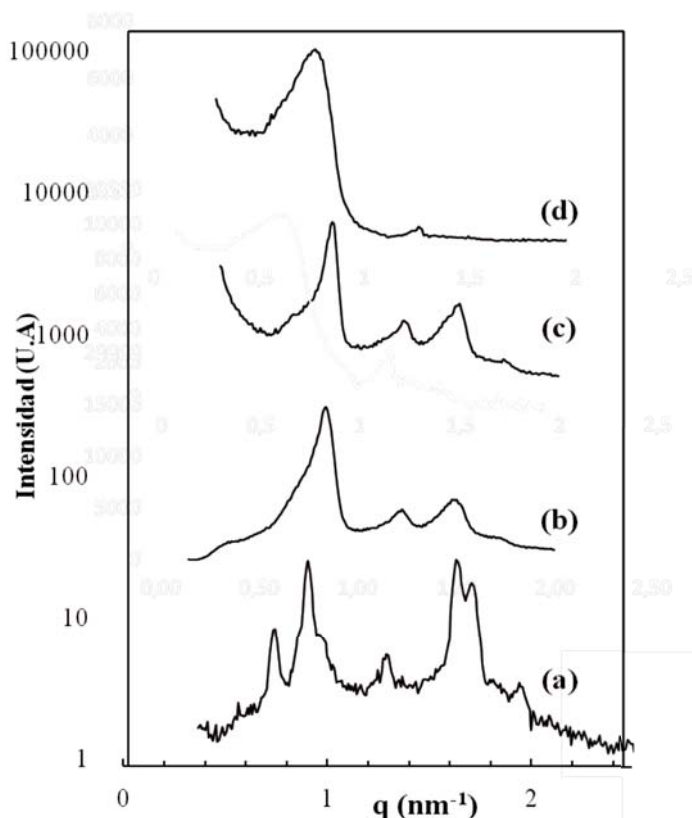


Figura 4. 60. Difractogramas de SAXS para las muestras con un (a) 0 %, (b) 20 %, (c) 50 % y (d) 85 % de decano con una relación constante de fase continua agua:B35 0,7:0,3.

En todos los casos se observa que al ir aumentando la fracción de aceite en la emulsión los picos se desplazan ligeramente hacia la derecha, de manera que el valor de la intensidad a la que aparece el pico es mayor. Esto es debido a que el decano provoca el efecto de hinchamiento de las micelas, “swelling”, como ya se ha descrito en el apartado anterior con la ruta CSA, según el cual las micelas de tensioactivo se hinchan al entrar algo de aceite en su interior, provocando un cambio en la distancia de la celda y en la distancia de las capas de la estructura de cristal líquido.

El hecho de que se obtengan estructuras del tipo Pn3m e Im3m mediante SAXS no indica realmente qué tipo de estructura se tiene. Es decir, existen las estructuras discretas, llamadas cúbicas, y las bicontinuas, y en el caso de estas dos estructuras la técnica de SAXS no permite discernir si se trata de una estructura discreta o por el contrario si se trata de una bicontinua. Una manera de discernir cuál de los dos tipos

de estructura se presenta es mediante la adición de colorantes al cristal líquido. Si se añade un colorante hidrofílico como el azul de metileno, éste, afín a la fase hidrofílica se difundirá a través del cristal líquido si la estructura es directa o bicontinua. Si se añade un colorante lipofílico, en este caso Sudán IV, disuelto en un poco de fase aceite como el decano, si se trata de una estructura bicontinua se difundirá por el dominio lipofílico.

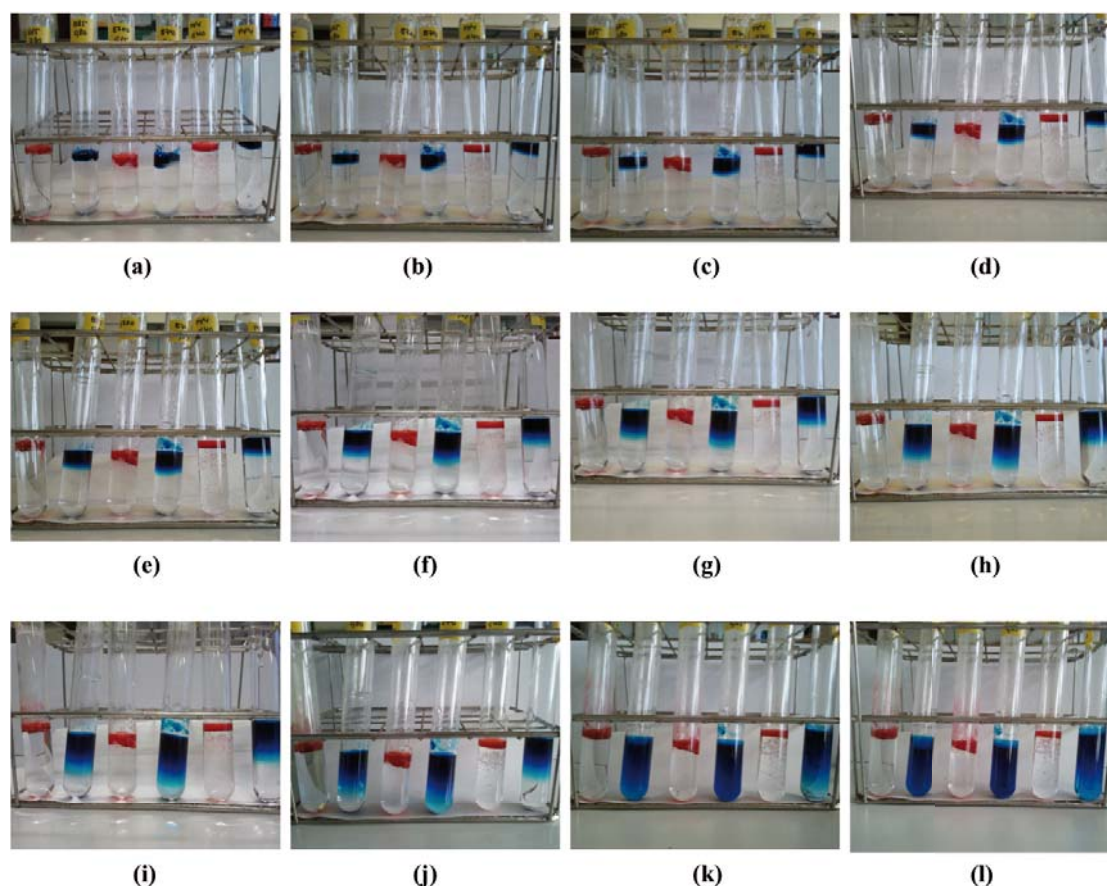


Figura 4. 61. Evolución de la difusión de los colorantes hidrofílico (azul) y lipifílico a través de los diferentes cristales líquidos (rojo) a tiempos de (a) 0h (b) 1h (c) 2h (d) 4h (e) 8h (f) 24h (g) 48h (h) 72h (i) 96h (j) 120 h (k) 10 días (l) 20 días.

La figura 4.61 muestra los diferentes tubos con los colorantes y su evolución con el tiempo. Los dos primeros tubos (izquierda) corresponden al sistema agua:B35 0,70:0,30, los dos tubos centrales al sistema agua:B35 0,75:0,25 y los dos de la derecha al sistema agua:P84 0,60:0,40. Se puede ver cómo para los tres sistemas el colorante azul de metileno, afín al agua, se va difundiendo lentamente hasta que para un tiempo de 10 días ya se ha difundido por la totalidad del tubo. En los tubos con el Sudán IV, durante todo el tiempo el colorante permanece en la parte superior del

cristal líquido sin que se difunda, indicando que se trata de estructuras de cristal líquido discretas y no bicontinuas como se podía haber pensado en primera instancia.

4.3.2.2. Diseño experimental.

Para realizar el estudio sistemático de la influencia de las variables de preparación y de composición de las emulsiones se estableció un diseño experimental para cada sistema. Primero se realizaron estudios previos para acotar el rango de trabajo. El porcentaje de decano usado viene fijado en su valor mínimo por el 74 %, ya que éste es el valor a partir del cual se obtienen emulsiones altamente concentradas. El máximo valor posible se determinó a partir de experimentos iniciales, que demostraron que para cada sistema hay una máxima fracción de decano que puede ser incorporada a la emulsión en las condiciones de trabajo utilizadas. Las variables de preparación velocidad de adición (q) y velocidad de agitación (N) también se escogieron en función del sistema, ya que no todos los sistemas presentan la misma viscosidad. Los experimentos realizados para cada sistema siguieron un diseño experimental central compuesto, donde el diseño estrella presenta un $\pm \delta$ para cada una de las tres variables, se abarca $\pm \delta$ de los límites experimentales fijados, de manera que se tiene que tener en cuenta que estos excesos de límites sigan estando en el rango de formación de las emulsiones altamente concentradas.

Las emulsiones presentaron en todos los casos un color blanco debido a la diferencia del índice de refracción de la fase externa y de la fase dispersa^[246] pero cuanto mayor era el volumen de fase dispersa más traslúcidas eran las emulsiones obtenidas. Las emulsiones presentan en todos los casos una elevada estabilidad, proporcionada por la estructura altamente viscosa y elástica de la fase externa. Las emulsiones son estables durante más de 6 meses.

La tabla 4.13 muestra un resumen de los rangos de operación para la formación de las emulsiones para cada sistema:

Sistema	Agua:Tensioactivo	Fase dispersa (%)	N (rpm)	q (mL/min)
P84_0,4	0,60:0,40	80-90	1300-1600	10-20
P123_0,4	0,60:0,40	80-90	1300-1600	10-20
P123_0,5	0,50:0,50	80-90	1300-1600	10-20
B700	0,75:0,25	80-85	1100-1500	10-20
B35	0,30:0,70	80-90	900-1400	5-10

Tabla 4. 13. Intervalo de las variables de preparación y de composición utilizadas en el diseño experimental.

4.3.2.3. Caracterización de las emulsiones. Diámetro de gota.

Una vez se obtienen las emulsiones se observan en el microscopio con el fin de analizar el tamaño y distribución de tamaño de gota de las mismas. Debido a que son emulsiones altamente concentradas es muy difícil discernir entre las gotas, por eso se diluyen en el portaobjetos en el instante antes de medir para poder separar las gotas y evaluar su diámetro.

Para poder evaluar el diámetro de las gotas se tomaron diferentes fotografías de la muestra en el microscopio, y de cada fotografía se midió el diámetro de 100 gotas mediante el software asociado al microscopio Motic Images Plus 2.0. De este modo se obtuvieron datos de 500 gotas para cada muestra (se miden 5 fotografías por muestra). En el Anexo III se encuentran la relación de experimentos del diseño experimental para cada uno de los sistemas así como el resultado de los diámetros de gotas medidos y algunas imágenes de las emulsiones. Mediante el microscopio óptico que posee polarizadores se miraron emulsiones pertenecientes a los cinco sistemas estudiados, y dos de ellos, los formados con el tensioactivo P123 presentaron birrefringencia de acuerdo con las conclusiones obtenidas del análisis de las figuras 4.57 y 4.58 (SAXS de las emulsiones), que mostraron estructuras del tipo hexagonal y laminar respectivamente.

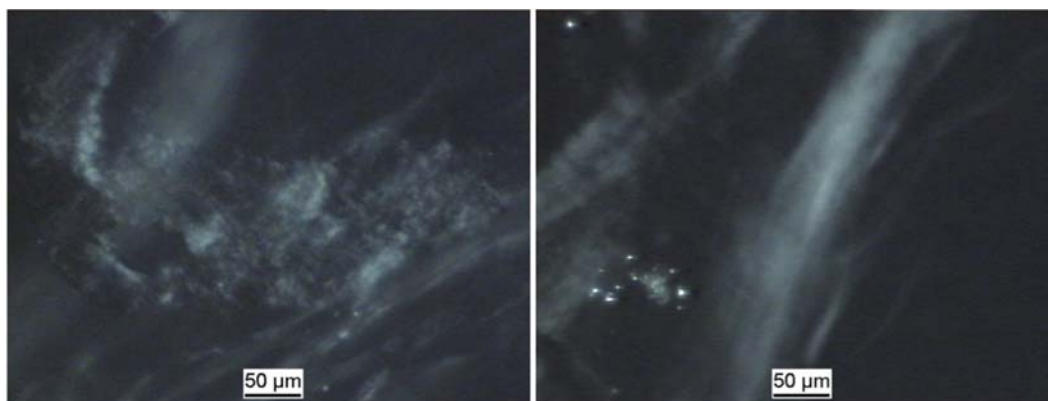


Figura 4. 62. Imágenes de las emulsiones con el sistema agua:P123:decano 9:6:85 %wt (izquierda) y agua:P123:decano 7,5:7,5:85 %wt (derecha) para $N=1450$ rpm y $q=15$ mL/min.

Los resultados para los diámetros de las gotas de las emulsiones obtenidas se sometieron a un análisis estadístico con el fin de poder determinar qué variables estudiadas influyen significativamente en los diámetros de las gotas de la emulsión.

La figura 4.63 muestra los gráficos de Pareto resultantes.

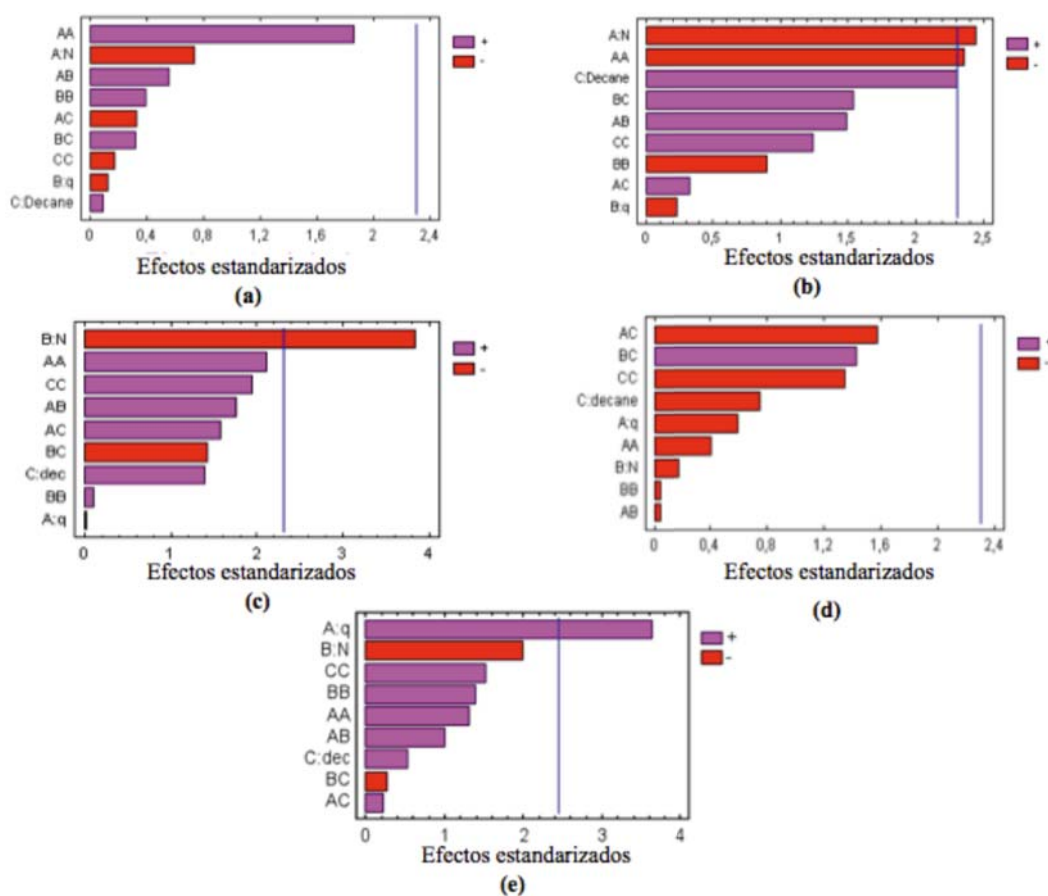


Figura 4. 63. Gráficos de pareto para los diseños experimentales del (a) sistema P84, (b) sistema P123 con fase de cristal líquido hexagonal, (c) sistema P123 con fase de cristal líquido laminar, (d) sistema B700 y (e) sistema B35.

Estos gráficos muestran que las diferentes variables de entrada y la combinación entre ellas pueden afectar a la variable de estudio, en este caso el diámetro de las gotas de la emulsión. Las franjas rojas significan que para esa variable una disminución de esa variable provoca un aumento en la variable de salida. Y las franjas rosadas indican la dependencia positiva de la variable de entrada frente a la variable de salida, de manera que a aumentar ésta aumenta la variable de salida en estudio. Si alguna franja supera la línea azul significa que esa variable tiene una influencia significativa sobre el parámetro estudiado. Si esto no ocurre, su variación puede ser atribuida a la variabilidad producida por el error experimental.

Los análisis estadísticos muestran que para los sistemas con el P84 y B700 no hay influencia de las variables en el rango estudiado sobre el diámetro de las gotas de la emulsión. Para los sistemas con fase externa de cristal líquido hexagonal y laminar (figura 4.63b y c) cuanto menor es la velocidad de agitación (N) mayor es el diámetro de las gotas, ya que las gotas se rompen menos al disminuir la velocidad. En el caso de las emulsiones con una fase continua de cristal líquido cúbico Pn3m la variable significativa es la velocidad de adición (q) de manera que al aumentar esta velocidad aumenta el diámetro de las gotas obtenidas.

Los cristales líquidos presentan una viscosidad diferente según sea su estructura, de manera que los cristales líquidos hexagonales y laminares pueden llegar a fluir, sobre todo estos últimos, mientras que los cristales cúbicos son mucho más viscosos y elásticos de manera que no llegan a fluir. Los resultados obtenidos evidencian que si la viscosidad del sistema es relativamente baja, las variables de preparación pueden modificar el diámetro de las gotas obtenidas, ya sea porque con una agitación vigorosa se pueden romper las gotas, o porque con una adición lenta la fase dispersa puede incorporarse mejor dentro de la fase externa y formar gotas más pequeñas. Pero cuando se trata de cristales cúbicos su estructura es tan rígida que no le influyen estas variables, al menos en el rango estudiado. En el caso del cristal líquido cúbico Pn3m, formado por el tensioactivo Brij 35 se observa que la velocidad de adición de la fase dispersa es la variable de preparación que influye en el diámetro de las gotas. Este hecho se debe a que es el tensioactivo que posee un menor número de óxidos de etileno, 23, mientras que el Brij 700 presenta 100 y el P84 más de 100. Esto comporta que el cristal líquido formado por el tensioactivo B35 sea el menos viscoso ya que presenta menos núcleos hidrofílicos y éstos interaccionan más débilmente que los de

los tensioactivos B700 y P84. Por este motivo se puede concluir que la influencia de las variables de preparación sobre el diámetro de gota en el rango estudiado tiene relación con la viscosidad de la fase externa, en estos casos vinculadas siempre al cristal líquido formado por el tensioactivo y el agua.

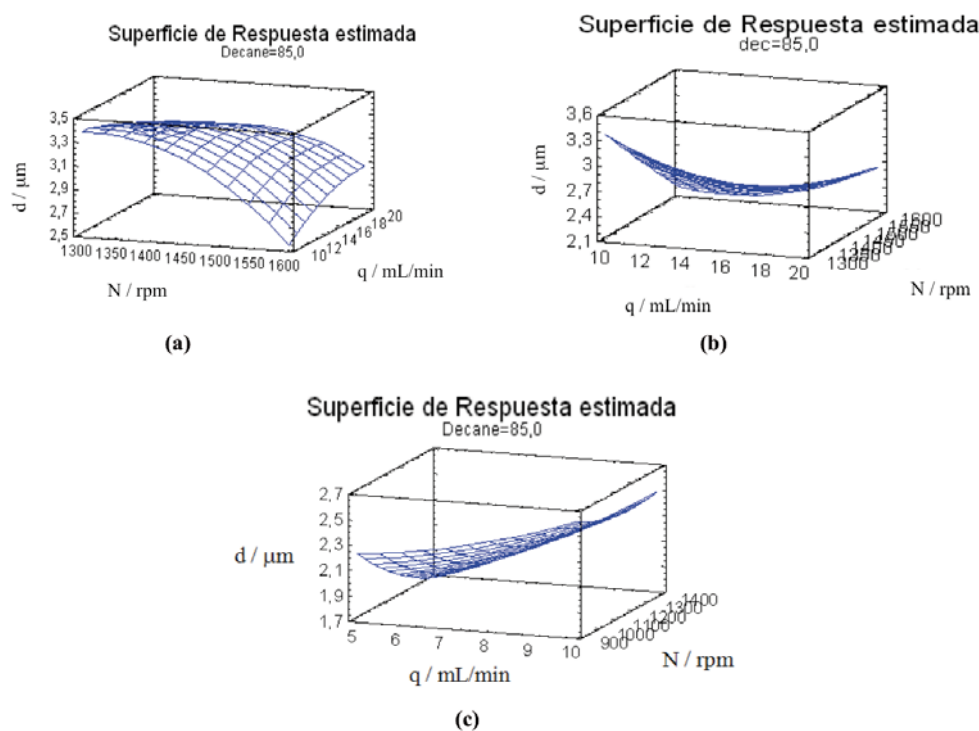


Figura 4. 64. Superficies de respuesta para una fracción de decano del 85% en los sistemas (a) sistema P123 con fase de cristal líquido hexagonal, (b) sistema P123 con fase de cristal líquido laminar y (c) sistema B35 con fase de cristal líquido Pn3m.

La figura 4.64 muestra las superficies de respuesta para los sistemas que presentan una dependencia entre el diámetro de las gotas y las variables de preparación. Para la figura 4.64a se observa una gran dependencia del diámetro con la velocidad de agitación pero parece que también con la velocidad de adición ya que al aumentar ésta también aumenta el diámetro de las gotas. Sin embargo, el análisis estadístico indica que la influencia de la velocidad de adición no es significativa en el rango estudiado.

Con el objetivo de obtener materiales meso-macroporosos estructurados se formó una emulsión con cada uno de los sistemas como se muestra en la tabla 4.14 y se sintetizó el material según lo descrito en el apartado 3.2.4.

La siguiente tabla muestra las condiciones experimentales escogidas para obtener los materiales así como algunos de sus resultados. Los experimentos fueron escogidos a partir de los resultados del diseño experimental realizado con el fin de obtener las emulsiones que originaban el mayor rango posible de diámetros de gotas.

Experimento	q (mL/min)	N (rpm)	Fase dispersa (%)	d _{gota} (μm)	S _{BET} (m ² /g)	d _{mesoporo} (nm)
P84_LCT	15	1197	85	5,01	51	10,13
P123_40%_LCT	15	1450	85	7,58	83	6,84
P123_50%_LCT	15	1450	85	10,51	63	24,58
B700_LCT	20	1100	85	2,53	27	15,77
B35_LCT	5	1450	90	2,72	47	12,02

Tabla 4. 14. Experimentos realizados para la formación de la emulsión y características de los materiales obtenidos.

4.3.2.3. Caracterización de la macroporosidad.

Con el fin de caracterizar la macroporosidad de las muestras se observaron a través del SEM (figura 4.65). Todas las imágenes obtenidas presentan la misma escala con el fin de poder comparar las imágenes. Se puede apreciar una elevada densidad de macroporos en todos los materiales, y para el sistema P123_50%_LCT (figura 4.65c) los macroporos son mayores que en las otras muestras, siendo los que presentan un diámetro inferior los del sistema B700_LCT y B35_LCT concordando con los resultados de los diámetros de gotas obtenidos con el matusizer. Por lo tanto, estas imágenes confirmarían que según el diámetro de las gotas se pueden obtener unos tamaños de macroporos u otros. A pesar de que los materiales se han sintetizado a partir de emulsiones altamente concentradas, y se ha superado el 74 % de fase dispersa, los macroporos no tienen la forma poliédrica típica de las gotas deformadas ya que el empaquetamiento del 74 % es en el caso de que todas las gotas fueran iguales, pero no es así y las gotas más pequeñas se puede acomodar en los huecos de las grandes y tener así fracciones de fase dispersa mayores al 74 % y con las gotas de forma esférica.

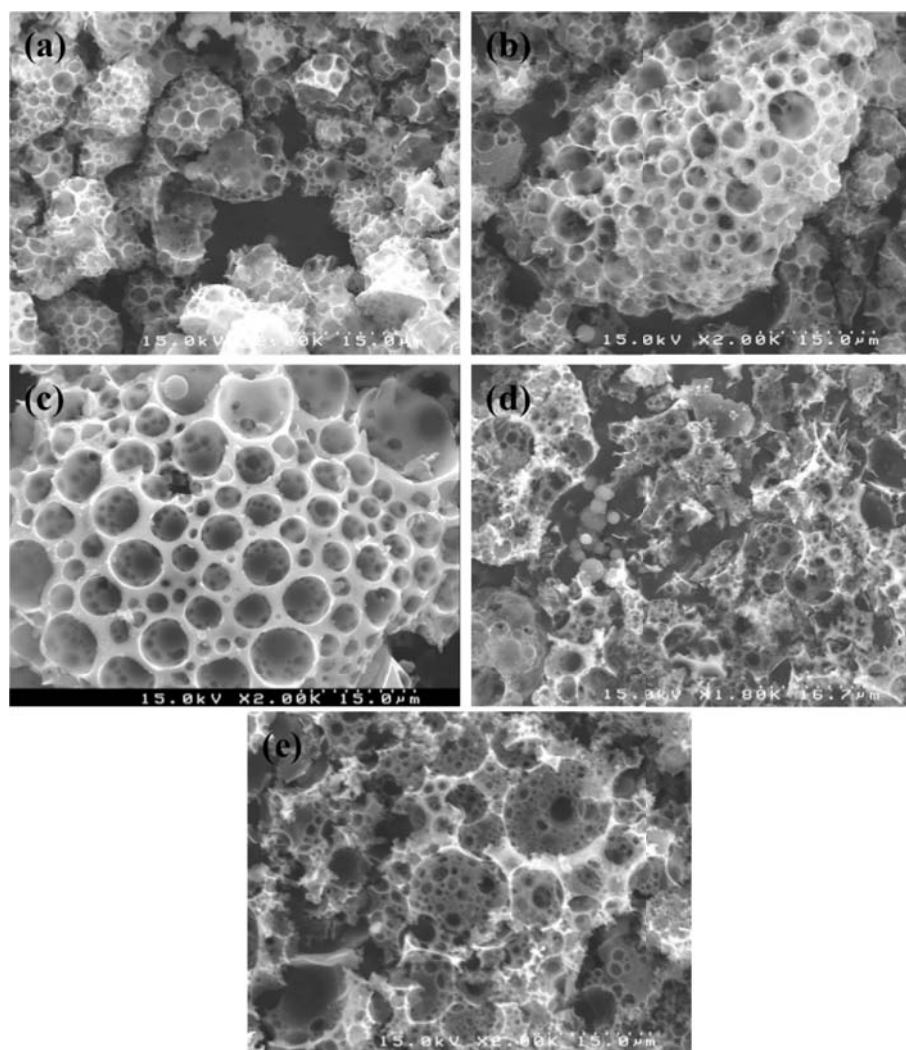


Figura 4. 65. Imágenes obtenidas mediante SEM para los materiales meso-macroporosos sintetizados mediante la ruta LCT para los sistemas (a) P84_LCT, (b) P123_40%_LCT, (c) P123_50%_LCT, (d) B700_LCT y (e) B35_LCT.

Con el fin de obtener la distribución de tamaños de los macroporos se usó el porosímetro de intrusión de mercurio y se compararon las distribuciones de los macroporos con las de las emulsiones originarias medidas mediante el mastersizer. La figura 4.66 muestra la comparación de ambas distribuciones para los cinco sistemas estudiados.

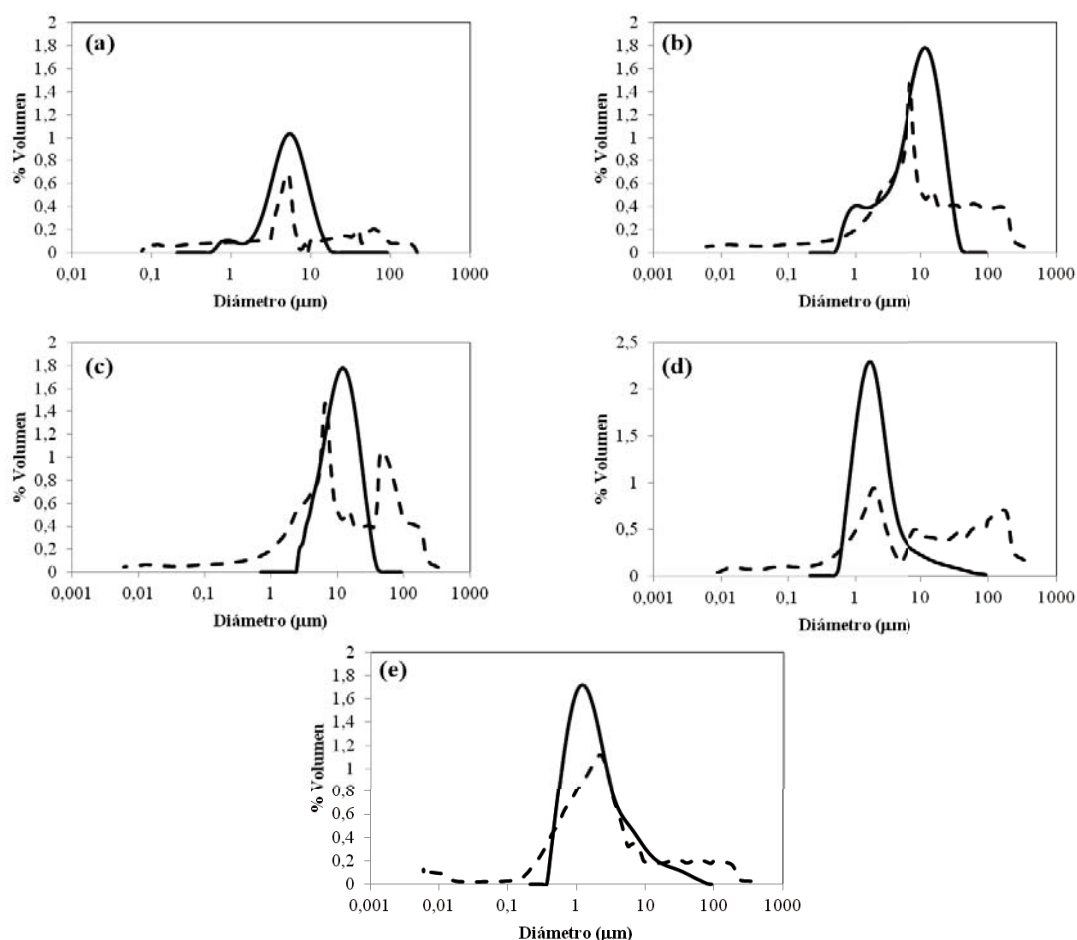


Figura 4. 66. Distribuciones de las gotas de las emulsiones (línea continua) y de los macroporos (línea discontinua) para los materiales (a) P84_LCT, (b) P123_40%_LCT, (c) P123_50%_LCT, (d) B700_LCT y (e) B35_LCT.

Se puede observar que los picos principales de las distribuciones de poros son bastante concordantes, demostrando así que las emulsiones han sido una buena plantilla para confeccionar los macroporos del tamaño deseado. También se puede observar que para todos los materiales aparece otro pico en la distribución de tamaños, con un tamaño alrededor o mayor de 100 μm cuando para las emulsiones no se alcanzan esos valores. Esto se puede explicar debido a los procesos de desestabilización que experimenta la emulsión durante la condensación a 105 $^{\circ}\text{C}$.

4.3.2.4. Caracterización de la mesoporosidad.

Con el fin de caracterizar los mesoporos se observaron los materiales mediante TEM (figura 4.67) donde se aprecia que en ningún caso se han obtenido mesoporos ordenados.

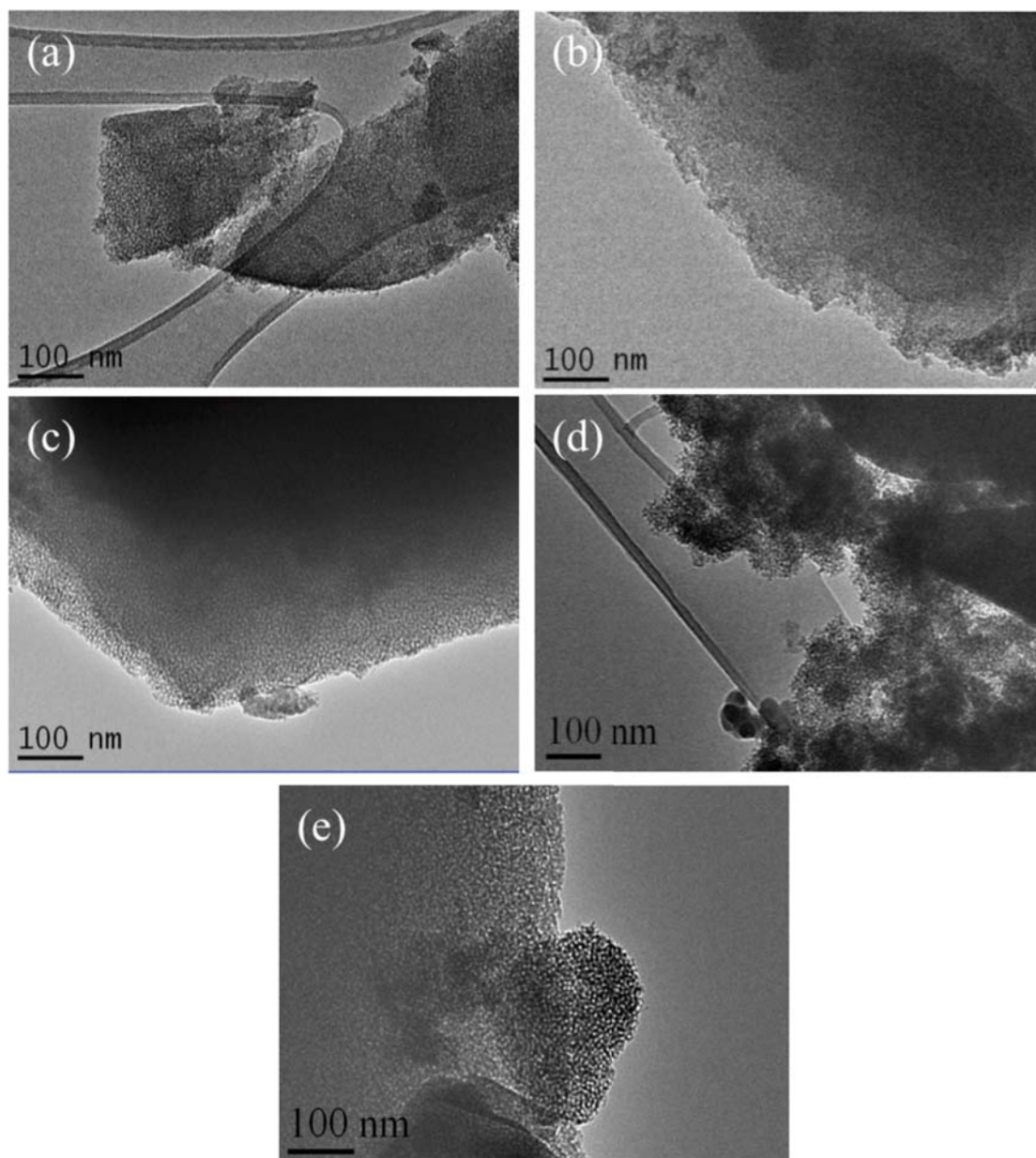


Figura 4. 67. Imágenes de TEM para los materiales (a) P84_LCT, (b) P123_40%_LCT, (c) P123_50%_LCT, (d) B700_LCT y (e) B35_LCT.

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno muestran la típica forma de las isothermas de materiales macroporosos con un incremento de la cantidad adsorbida a

elevadas presiones relativas. Los ciclos de histéresis estrechos, son una muestra de la escasa presencia de mesoporos en los materiales. Las áreas superficiales obtenidas son bajas, entre 25-85 m²/g.

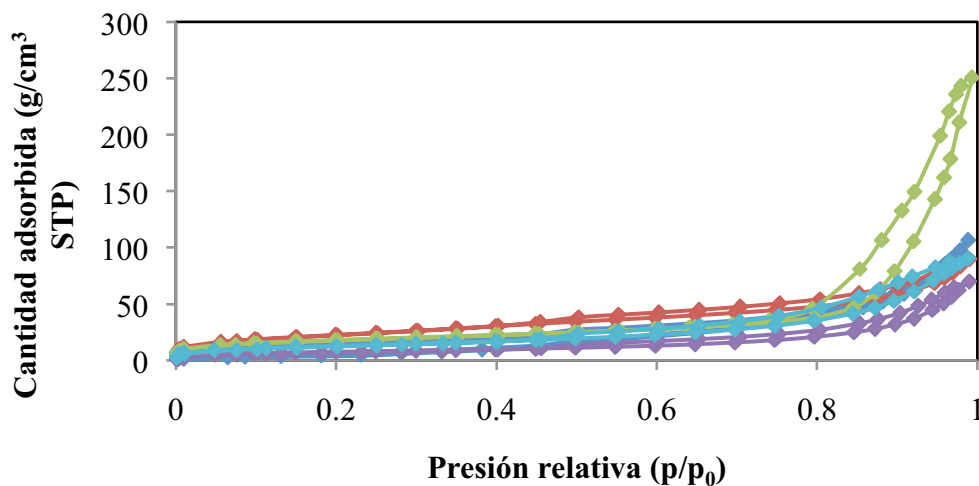


Figura 4. 68. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno para los materiales P84_LCT (azul oscuro), P123_40%_LCT (rojo), P123_50%_LCT (verde), B700_LCT (lila) y B35_LCT (azul turquesa).

Las distribuciones de tamaño de los mesoporos muestran que para todos los materiales hay pocos mesoporos, y no presentan la típica distribución estrecha de tamaños habitual de los materiales mesoporosos ordenados, debido precisamente a la ausencia de orden en la fase meso. Para el sistema P123_50%_LCT hay una mayor presencia de mesoporos pero con distribuciones dispares, ya que se observa una primera distribución poco definida alrededor de los 10 nm y otra alrededor de los 30nm.

En la tabla 4.14 ya se mostraba el valor medio de los mesoporos obtenidos, siendo éstos entre 6-25 nm, muy superiores a los 3-5 nm que suelen dar los materiales mesoporosos ordenados.

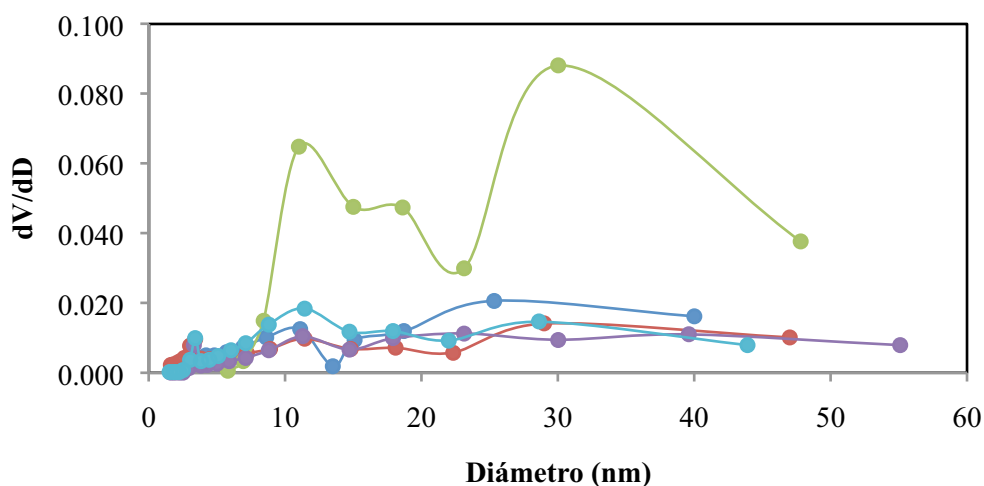


Figura 4. 69. Distribución de los diámetros de los mesoporos para los materiales P84_LCT (azul oscuro), P123_40%_LCT (rojo), P123_50%_LCT (verde), B700_LCT (lila) y B35_LCT (azul turquesa).

4.3.3. Comparación entre las rutas CSA y LCT para la obtención de materiales meso-macroporosos.

Se han obtenido materiales meso-macroporosos mediante las dos rutas, partiendo del método de co-plantilla mediante emulsiones. Se ha observado que al aumentar la concentración de fase dispersa de la emulsión, disminuye el área superficial de los materiales obtenidos. Esto se debe principalmente al hecho de que la sílica se deposita preferentemente en las interfases, de manera que, como se ha podido constatar mediante las imágenes de TEM (figura 4.47), hay zonas más densas de sílica rodeando los poros mayores. Estas zonas de sílica son desordenadas y no tienen una superficie específica elevada. Mediante la ruta CSA los materiales sí que presentaban un orden en su fase meso, pero al igual que se ha visto en el apartado 4.1 de los materiales mesoporosos al usar la ruta LCT este orden no se puede alcanzar debido seguramente al hecho de que el silicato de sodio no puede penetrar en la estructura tan rígida de cristal líquido preformado. En ambas síntesis se han caracterizado las emulsiones que sirven de plantilla, y se han comparado las distribuciones de gotas de las emulsiones y las distribuciones de los macroporos. En ambas rutas se ha

constatado que las emulsiones han servido como buenas plantillas y los poros han mantenido la estructura de las gotas de la fase dispersa.

Comparando ambas rutas se observa que la ruta LCT, que usa una cantidad de tensioactivo mucho mayor que la ruta CSA no presenta en sus materiales unas mejores propiedades, ya que la distribución de los mesoporos no es homogénea y no hay orden en ella. La ruta CSA proporciona materiales ordenados en su estructura meso incluso para materiales obtenidos con un 75 % de fracción de fase dispersa, mientras que los materiales obtenidos a partir de la ruta LCT no presentan orden, y como consecuencia, sus superficies específicas son menores, porque hay más fase dispersa y porque no hay orden en los mesoporos.

4.4. Aplicaciones de los materiales mesoporosos y meso-macroporosos.

Como se ha explicado durante la introducción, estos materiales presentan, a priori, unas propiedades excelentes para un amplio abanico de aplicaciones. Con el objetivo de comprobar las propiedades de los materiales obtenidos se ha decidido evaluar su comportamiento en aplicaciones como adsorbentes de ibuprofeno. Así se podrá examinar la influencia del uso de tensioactivo recuperado (apartado 4.2) sobre las propiedades de los materiales así como el impacto que tiene la incorporación de diferentes ratios de macroporos en los materiales. En primer lugar se comprobará la posibilidad del uso de materiales porosos de sílica para la eliminación de contaminantes emergentes de corrientes de aguas residuales.

4.4.1. Materiales mesoporosos y meso-macroporosos como sistemas de eliminación de contaminantes emergentes de aguas residuales.

Actualmente, la aparición de contaminantes emergentes como principios activos de fármacos en las aguas residuales está siendo un problema que deberá ser regulado en la mayor brevedad posible. Estas moléculas, caracterizadas por ser de tamaño pequeño y que se encuentran en concentraciones muy pequeñas son difíciles de eliminar. Una posible solución es la de eliminarlas en origen, donde su concentración es más elevada como por ejemplo en las depuradoras de las industrias farmacéuticas.

En este trabajo se ha evaluado la posibilidad de utilizar materiales porosos de sílica como adsorbentes de estos contaminantes. Se ha escogido el ibuprofeno por ser una molécula tipo, ya que es uno de los fármacos más utilizados a nivel mundial y su molécula presenta una estructura tipo. El ibuprofeno no es soluble en agua en medio ácido, y en medio básico se solubiliza en forma aniónica. Como se ha descrito en la introducción se ha trabajado a pH 5 para estudiar la posibilidad de adsorber el ibuprofeno en la sílica.

Se decidió utilizar como materiales adsorbentes los materiales obtenidos mediante el método CSA ya que ha sido el método que ha proporcionado un orden en la disposición de los mesoporos.

Experimento	Fase dispersa (%)	S _{BET} (m ² /g)	d _{poro} (nm)
P84_SS2	0	600	4,93
P84_20%	20	412	4,14
P84_50%	50	330	4,19
P84_75%	75	154	8,47
P84_75%_graft	75	119	8,78

Tabla 4. 15. Relación de los materiales y sus propiedades utilizados como adsorbentes de ibuprofeno en agua residual sintética.

Con el objetivo de mejorar la capacidad de adsorción de los materiales, éstos pueden funcionalizarse con grupos amino. El experimento P84_75%_graft es el resultado de someter el material P84_75% a la funcionalización mediante el APTES (3-amonipropiltrietoxisiloxano) por el proceso de grafting. El material se pone en contacto con una solución de APTES en tolueno y la superficie del material queda funcionalizada con los grupos amina. Al incorporar estos grupos amina se reduce el área superficial del material ^[247] pero esta pérdida es compensada de manera notoria por la interacción electrostática que se produce entre el grupo carboxilo del ibuprofeno y el grupo amino protonado a pH que origina una mayor adsorción del material

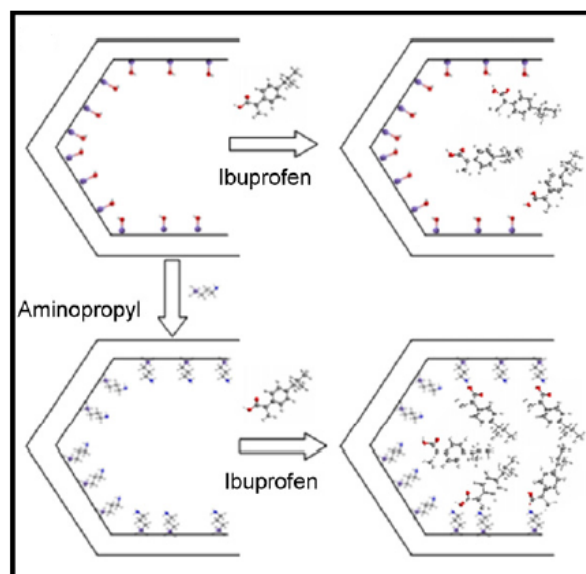


Figura 4. 70. Esquema del proceso de funcionalización y la eliminación de ibuprofeno por adsorción en el material mesoporoso funcionalizado ^[247].

Las moléculas de ibuprofeno se adsorben en los mesoporos de los materiales, por eso es de gran importancia que los mesoporos sean superiores al tamaño del ibuprofeno, que se encuentra entre 1-2 nm y que la superficie específica del material sea elevada con el fin de tener cuanta más área mejor para que el ibuprofeno se adsorba.

La figura 4.71 muestra las reacciones que tienen lugar durante el proceso de adsorción. El aumento de la capacidad de adsorción de los materiales funcionalizados con los grupos amino es debido al hecho de que los grupos amino son hidrofílicos y su presencia en las cavidades de los mesoporos perjudica a la adsorción de los compuestos hidrofóbicos como el ibuprofeno, pero modificando el pH de la disolución que contiene el material funcionalizado hasta pH 5, los grupos amino pasan a la forma catiónica ($-\text{NH}_3^+$) aumentando la carga superficial e induciendo así la adsorción del fármaco en forma aniónica vía interacciones electrostáticas.

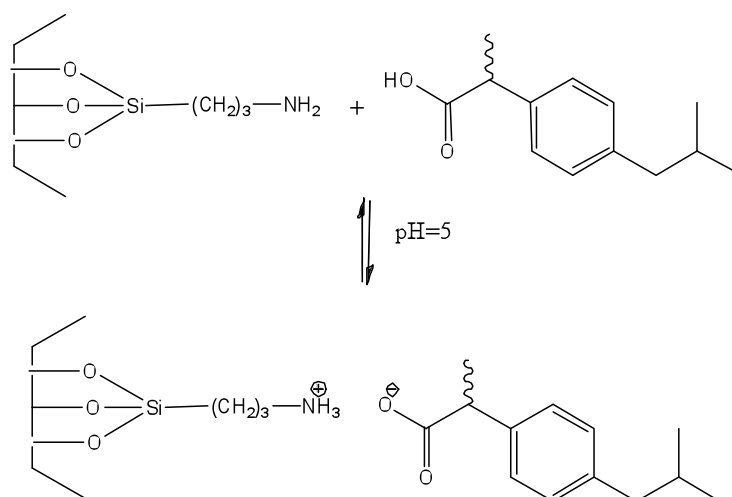


Figura 4. 71. Esquema de la reacción de los grupos amino protonados y de los grupos carboxilato del ibuprofeno.

En las condiciones de trabajo establecidas el pico correspondiente al ibuprofeno en los cromatogramas se observa a un tiempo de retención de 2,6 minutos y muestra un espectro de adsorción con dos picos, a 218,4 nm el más pronunciado, y a 262 nm el menos pronunciado. La figura 4.72 muestra los resultados de la adsorción del ibuprofeno. A partir de las áreas de los picos obtenidas en las diferentes muestras y después de realizar una recta de calibrado con los blancos respectivos se puede representar el siguiente gráfico (figura 4.72) donde se muestra la cantidad de ibuprofeno adsorbido por mg de material respecto a la concentración de equilibrio del ibuprofeno en el agua.

Los resultados muestran que al aumentar la presencia de macroporos aumenta también la capacidad del material para adsorber el fármaco, a pesar que la superficie específica del material disminuye. La adsorción con el material mesoporoso es como máximo de 3,64 $\mu\text{g}/\text{mg}$ y para una fracción del 20 % de macroporos es ligeramente superior. Pero cuando se trabaja con el material formado con una fracción de fase dispersa de emulsión del 50 % la capacidad de adsorción aumenta hasta los 6,96 $\mu\text{g}/\text{mg}$ y de 8 $\mu\text{g}/\text{mg}$ en el caso de partir de una emulsión altamente concentrada. Esto, a primera vista puede resultar sorprendente, ya que cuanto mayor es la fracción de fase dispersa de la emulsión utilizada para formar los macroporos el área superficial de los materiales se reduce por lo que en principio cuanta menor área

disponga el material menor capacidad de adsorción debería presentar. Por el contrario, los resultados demuestran que el área específica no tiene efecto en la capacidad de adsorción de ibuprofeno.

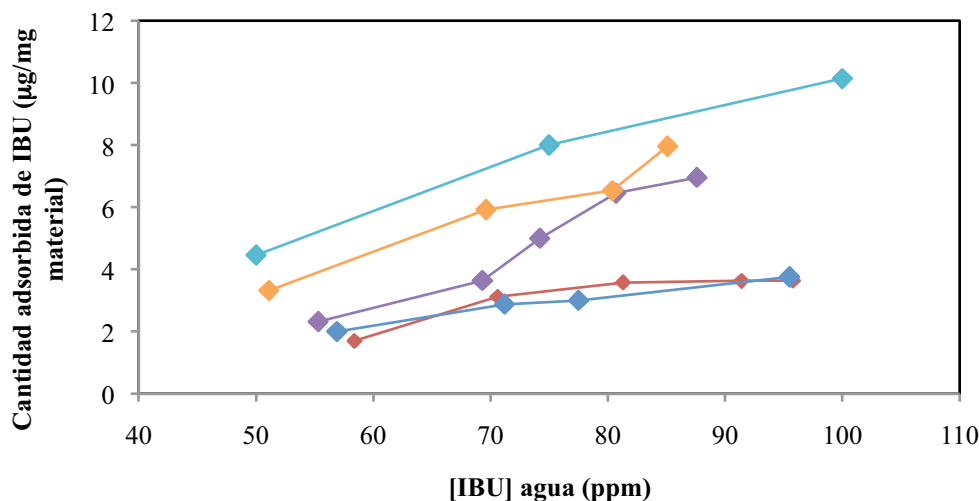


Figura 4. 72. Isotermas de adsorción de ibuprofeno en agua para los materiales P84_SS2 (rojo), P84_20% (azul), P84_50% (lila), P84_75% (amarillo), P84_75%_graft (azul celeste).

La explicación que se propone para este fenómeno es la siguiente: al aumentar la presencia de macroporos también se facilita el camino para que el ibuprofeno se disponga en la superficie del material. Cuando el ibuprofeno entra en el mesoporo que suele tener un diámetro de unos 4 nm, a pesar de tener un tamaño de unos 2 nm, pueden quedarse varias moléculas adsorbidas en ambos lados del poro obstaculizando el paso para que entre otra molécula de ibuprofeno y tapando el poro y el camino hacia mesoporos más interiores. Si esto ocurre, el hecho de tener mucha área superficial no implica una mayor adsorción porque mucha área de los mesoporos es desaprovechada. La incorporación de macroporos produce un efecto facilitador de la difusión del ibuprofeno hacia toda la estructura mesoporosa de la sílica, que queda más abierta y accesible, de manera que se puede acceder más fácilmente a los poros aumentando la capacidad de adsorción del fármaco.

De este modo, a efectos de adsorción de moléculas en estos materiales se deberá hablar siempre de área accesible en lugar de área superficial, resultando así que los materiales meso-macroporosos presentan un comportamiento mejor que los materiales mesoporosos, aunque estos últimos presenten una área superficial cuatro

veces mayor que el área del material meso-macroporoso. Así con los materiales meso-macroporosos se adsorbe alrededor del doble de ibuprofeno que con los mesoporosos.

A la luz de estos resultados se decidió funcionalizar mediante el proceso de grafting el material que había presentado un mejor comportamiento, es decir el P84_75%. El material funcionalizado aumenta la capacidad de retener el ibuprofeno hasta los 10,5 $\mu\text{g}/\text{mg}$ mejorando considerablemente la capacidad de adsorción (figura 4.72).

De esta manera, se puede concluir que estos materiales pueden ser usados como adsorbentes para contaminantes emergentes como el ibuprofeno. En este estudio se ha adsorbido 10 $\mu\text{g}/\text{mg}$ de material, que teniendo en cuenta que se ha determinado que la concentración detectada de estos fármacos en aguas residuales ha sido máximo de 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ es un esperanzador resultado para seguir con estudios en esta línea de investigación ya que las aguas residuales provenientes de, por ejemplo, industrias farmacéuticas contendrán otras moléculas que serán adsorbidas también en el material.

4.4.2. Materiales mesoporosos como sistemas de liberación de fármacos.

Gracias a la estructura estable de la sílica mesoporosa, y a sus propiedades bien definidas, estos materiales parecen ideales para su uso como matrices para la encapsulación de fármacos, proteínas y otras moléculas. En los últimos años han aparecido numerosas aplicaciones en este campo desde que Vallet-Regí et al. usaron en 2001 el MCM-41 por primera vez como sistema de liberación controlada de fármacos.

El uso de los materiales del tipo SBA-15 está aumentando debido a que los mesoporos obtenidos son mayores, de unos 5 nm de diámetro, que los que se logran en la síntesis del MCM-41, que están alrededor de los 3 nm. Esto hace que puedan servir para adsorber moléculas de mayor tamaño. El SBA-15 sólo tiene grupos silanol en las paredes de los poros, y los grupos silanol simplemente forman puentes de hidrógeno con los fármacos y no son una interacción suficiente para atrapar y liberar lentamente los fármacos. Por eso, una manera de mejorar las características de estos materiales es mediante la funcionalización de las paredes del material para que las interacciones con los fármacos mejoren. En el presente trabajo se han probado algunos de los materiales sintetizados como sistemas de liberación de fármacos con el fin de estudiar

su comportamiento. La tabla 4.16 muestra los materiales escogidos así como un resumen de las propiedades ya descritas anteriormente.

4.4.2.1 Isotermas de adsorción de ibuprofeno.

Como se ha descrito en el apartado 3.4, la adsorción de ibuprofeno se ha realizado en hexano, ya que este disolvente es el más utilizado en estos estudios debido a que no presenta adsorción competitiva con el material.

La adsorción es un proceso por el cual los átomos presentes en la superficie de un sólido, atraen mediante fuerzas de Van der Waals y retienen moléculas de otros compuestos mediante fuerzas de Van der Waals. Los experimentos relacionados con la adsorción consisten en la medida de la relación entre la cantidad de moléculas adsorbidas en el sólido y las moléculas presentes en el líquido, una vez se ha llegado al equilibrio. Estas medidas se han realizado a una temperatura constante de 25 °C y tras un periodo de contacto entre hexano con una concentración determinada de ibuprofeno y el material de 3 días. La concentración de ibuprofeno en hexano fue determinada al finalizar los 3 días mediante un espectrofotómetro UV-VIS a 272 nm.

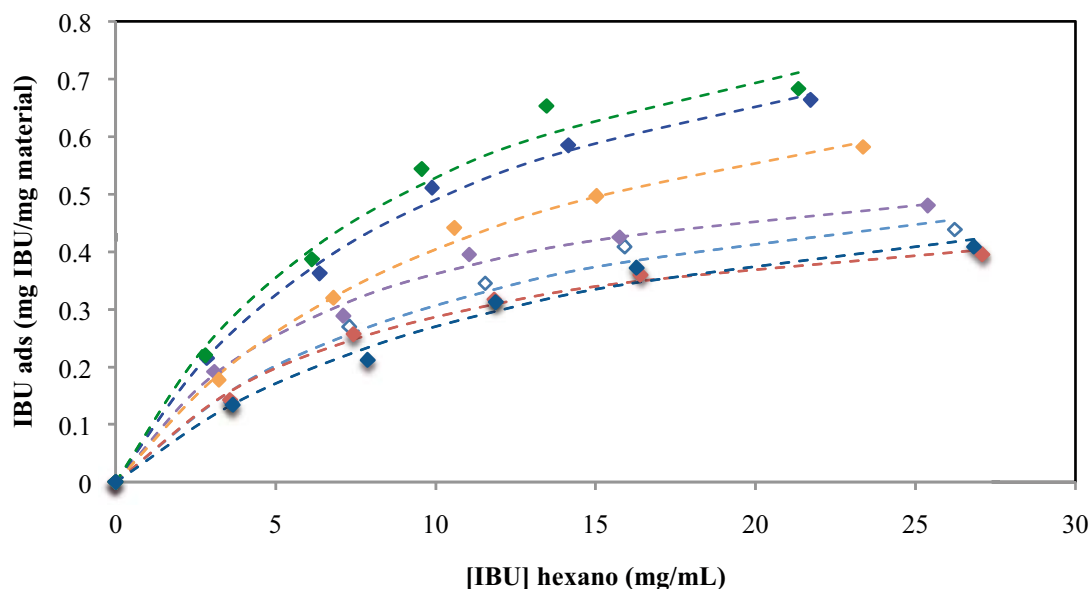


Figura 4. 73. Isotermas de adsorción de ibuprofeno en hexano para los materiales P84_SS2 (rojo), P84_recup (azul marino), P84_20% (azul), P84_50% (lila), P84_75% (amarillo), P84_75%_graft (azul celeste) y P84_75%_cond (verde). Las líneas discontinuas representan el ajuste teórico de la isoterma de adsorción de Langmuir para cada material.

La figura 4.73 muestra los resultados de adsorción del ibuprofeno en los materiales sintetizados con el tensioactivo P84. Se puede observar que para todos los materiales la adsorción presenta la forma típica de las isothermas de adsorción de Langmuir.

Las isothermas de adsorción se pueden ajustar generalmente a la ecuación de Langmuir:

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{k \cdot c}{(1 + k \cdot c)} \quad \text{Ec 4. 1}$$

donde k , c , y Γ_{\max} , representan la constante de Langmuir, la concentración de equilibrio de ibuprofeno en la solución de hexano y la máxima cantidad de ibuprofeno adsorbida por cantidad de material utilizada. Con el fin de encontrar los parámetros k y Γ_{\max} se utiliza la linealización propuesta por Lineweaver-Burk mediante la cual al representar $1/\Gamma$ frente a $1/c$ la pendiente de esa recta corresponde a $1/(\Gamma_{\max} \cdot k)$ y la ordenada en el origen a $1/\Gamma_{\max}$.

Las líneas punteadas de la figura 4.73 muestran el ajuste de la isoterma de langmuir a los datos experimentales obtenidos para cadauno de los materiales.

Se puede observar que para los materiales únicamente mesoporosos (rojo y azul marino) se obtiene una adsorción inferior que para los materiales que presentan macroporos en su estructura. Pero por otra parte, el material obtenido mediante el P84 recuperado (azul marino) tiene un comportamiento muy parecido al del material sintetizado en las mismas condiciones pero con el tensioactivo P84 comercial fresco, indicando que el uso de tensioactivo recuperado no implica cambios en el comportamiento del material.

Al incrementar la presencia de macroporos se aprecia el mismo comportamiento descrito en el apartado 4.4.1 por lo que se puede concluir que el aumento de la red de macroporos facilita el acceso del ibuprofeno a una mayor cantidad de área mesoporosa de manera que el área accesible de los materiales macroporosos es mucho mayor que el área accesible de los materiales mesoporosos, aunque en valor nominal los segundos presenten hasta cuatro veces más superficie específica que el material obtenido con un 75% de fracción de fase dispersa de emulsión.

EL material P84_75% fue funcionalizado con el fin de aumentar la capacidad de adsorción del ibuprofeno en la sílica. Para ello se usaron dos mecanismos diferentes de funcionalización: el grafting, usado anteriormente, en el cual se funcionaliza el material mediante APTES después de la síntesis de material, y mediante el proceso de co-condensación. Este proceso consiste en funcionalizar el material durante la propia síntesis, introduciendo el APTES en el sistema de reacción junto con la solución de silicato de sodio. Durante la etapa de condensación de la sílica en la estufa, los grupos amino se adhieren a las paredes del material. Al utilizar esta técnica el material no puede ser calcinado para eliminar la plantilla de tensioactivo y debe someterse a varios procesos de lavado con mezclas Etanol: HCl (1M) 1:1 en peso.

Las muestras del material P84_75%, P84_75%_grafting y P84_75%_co-condensación fueron caracterizadas mediante FT-IR (figura 4.74), con el fin de verificar la presencia de grupos funcionales amino y la adsorción del ibuprofeno. Las vibraciones asimétricas de los enaces Si-O-Si aparecen alrededor de los 1070 cm^{-1} como se observa en el espectro de la figura 4.74a, correspondiente al material meso-macroporoso con un 75% de fase dispersa en la emulsión. Esta banda permanece constante en los otros materiales, en el caso del material funcionalizado a partir del proceso de anclaje mediante APTES la muestra presenta una banda en los 3200 cm^{-1} correspondientes al enlace C-H, y una banda más pequeña en el 1540 cm^{-1} debido a las vibraciones del enlace N-H. Los enlaces C-H y N-H corresponden a los grupos aminopropil anclados en la superficie del soporte mesoporoso^{[186] [248-249]}. El espectro FT-IR para la funcionalización mediante co-condensación muestra las bandas correspondientes a los enlaces C-H y N-H más pronunciadas, demostrando así la mayor presencia de grupos amino mediante esta técnica que seguramente proporciona una mayor homogeneidad de la distribución de las aminos en la superficie del material. Los espectros de FT-IR para las muestras que han sido sometidas a la adsorción de ibuprofeno se muestran en los espectros (d) para el caso del material funcionalizado con el método de anclaje, y (e) para el procedimiento de co-condensación. Se puede observar en ambos espectros la bandas a 3200 y 1500 cm^{-1} características de los enlaces C-H y a la banda del grupo fenil respectivamente. La banda observada a 1710 cm^{-1} en la muestra P84_75%_co-condensación_IBU es debida al grupo COOH de la molécula de ibuprofeno mientras que los picos a 1555 cm^{-1} en el espectro son indicativas de la formación del enlace $\text{COO}^-\text{NH}_3^+$ ^[249]. La muestra

P84_75%_co-condensación_IBU presenta una intensidad elevada de picos a longitudes de onda pequeñas, esto es debido a la gran cantidad de ibuprofeno adsorbido en el material, ya que este mismo comportamiento se observa en el caso del ibuprofeno puro (f).

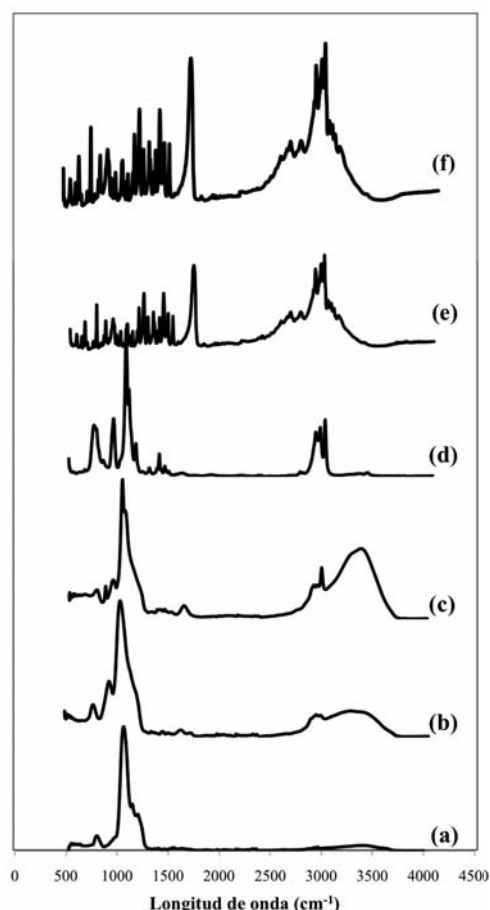


Figura 4. 74. Espectros de FT-IR para las muestras (a) P84_75%, (b) P84_75%_grafting, (c) P84_75%_co-condensación, (d) P84_75%_grafting_IBU, (e) P84_75%_co-condensación_IBU y (f) ibuprofeno.

La figura 4.75 muestra las isothermas de adsorción para los materiales sintetizados a partir del tensioactivo P123. En este caso se observa una mayor diferencia entre la isoterma correspondiente al material sintetizado a partir del tensioactivo comercial fresco y el obtenido a partir del tensioactivo recuperado. El primero presenta una adsorción de 0,35 mg de ibuprofeno por mg de material (puntos rojos) y el segundo de 0,30 (puntos azules). Los materiales macroporosos presentan una mejor adsorción al aumentar la cantidad de macroporos. Los materiales funcionalizados, en este caso, presentan un mejor comportamiento gracias a la introducción de grupos amino, y no

se aprecia una gran diferencia entre las dos técnicas de funcionalización. Estos materiales en comparación a los obtenidos con el tensioactivo P84 presentan en general una adsorción menor de ibuprofeno.

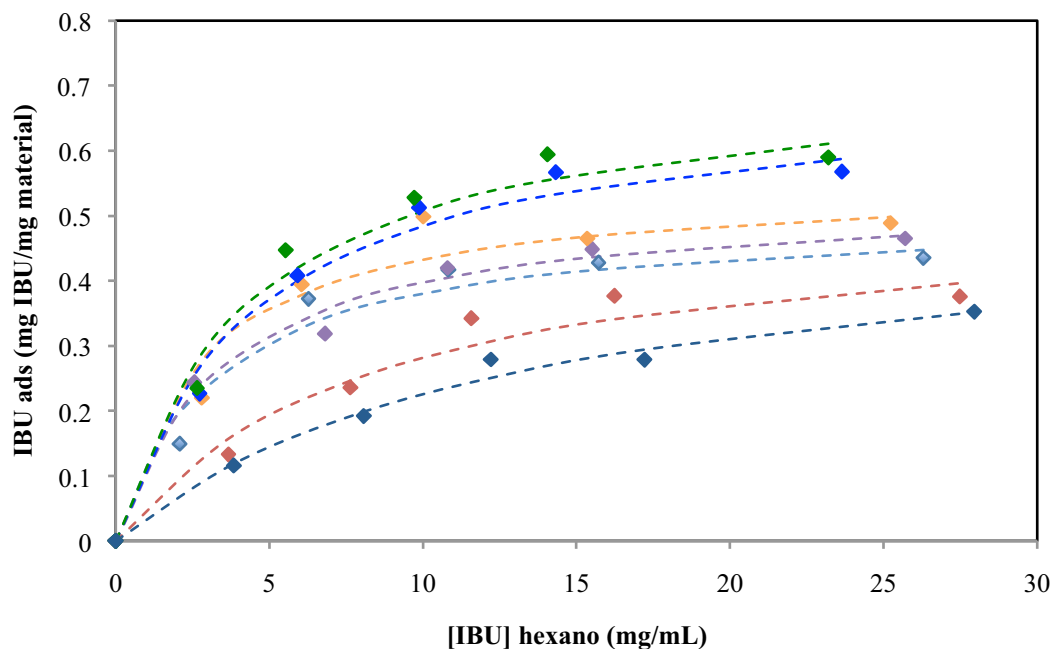


Figura 4. 75. Isotermas de adsorción de ibuprofeno en hexano para los materiales P123_SS2 (rojo), P123_recup (azul marino), P123_20% (azul), P123_50% (lila), P123_75% (amarillo), P123_75%_graft (azul celeste) y P123_75%_cond (verde). Las líneas discontinuas representan el ajuste teórico de la isoterma de adsorción de Langmuir para cada material.

La adsorción de ibuprofeno para los materiales obtenidos con el B700 (figura 4.76) confirma el comportamiento observado hasta el momento, y el hecho de que los materiales que se han obtenido a partir de los tensioactivos recuperados presentan unas adsorciones semejantes a la del material mesoporoso SS2 (apartado 4.2), demostrando así la viabilidad de la recuperación y reutilización de tensioactivo para la síntesis de estos materiales.

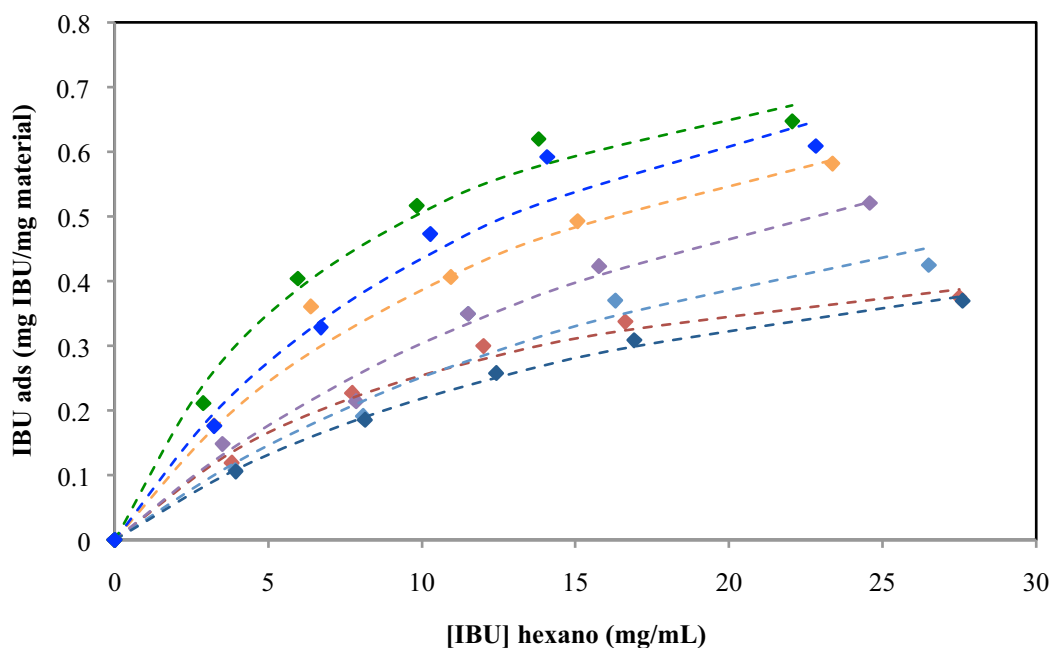


Figura 4. 76. Isotermas de adsorción de ibuprofeno en hexano para los materiales B700_SS2 (rojo), B700_recup (azul marino), B700_20% (azul), B700_50% (lila), B700_75% (amarillo), B700_75%_graft (azul celeste) y B700_75%_cond (verde). Las líneas discontinuas representan el ajuste teórico de la isoterma de adsorción de Langmuir para cada material.

En el caso del B35, como para el B700, la adsorción máxima está alrededor de 0,6 mg de ibuprofeno por mg de material. De esta manera se puede concluir que para los materiales con un 75% de fase dispersa funcionalizados mediante el proceso de co-condensación el tensioactivo utilizado no influye en la capacidad de adsorción de ibuprofeno.

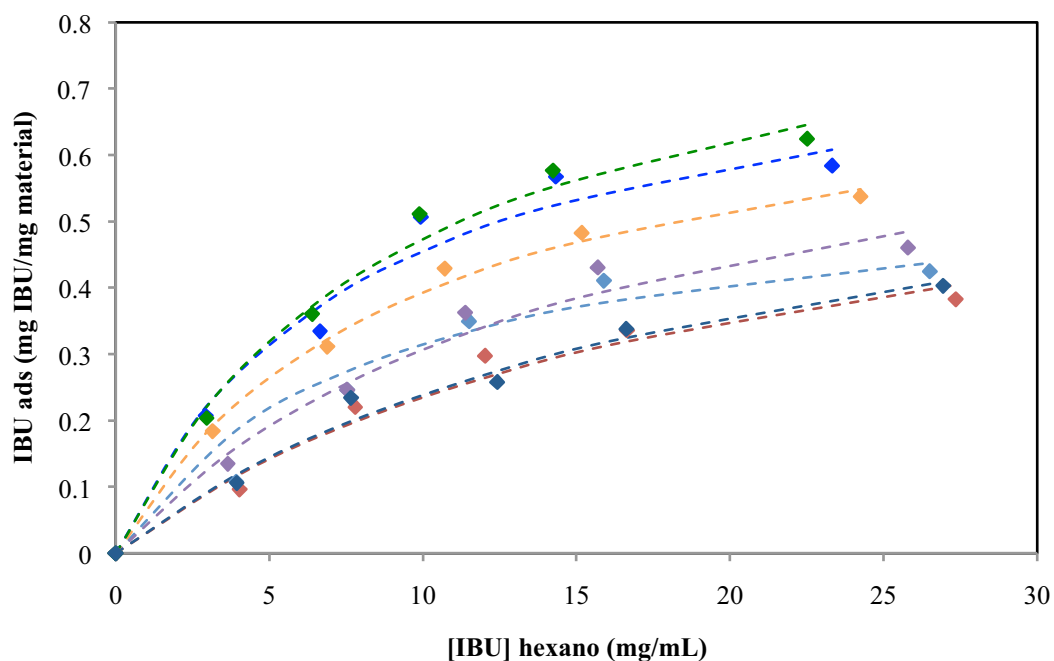


Figura 4. 77. Isotermas de adsorción de ibuprofeno en hexano para los materiales B35_SS2 (rojo), B35_recup (azul marino), B35_20% (azul), B35_50% (lila), B35_75% (amarillo), B35_75%_graft (azul celeste) y B35_75%_cond (verde). Las líneas discontinuas representan el ajuste teórico de la isoterma de adsorción de Langmuir para cada material.

La tabla 4.16 muestra los parámetros obtenidos a partir de los ajustes de los puntos experimentales a la ecuación de Langmuir. Se puede observar cómo por norma general al aumentar la macroporosidad del material aumenta la adsorción máxima.

Experimento	$\Gamma_{\max}(\text{mg ibu/mg mat})$	k	R^2
P84_meso	0,53	0,12	0,991
P84_20%	0,65	0,09	0,962
P84_50%	0,63	0,14	0,994
P84_75%	0,90	0,08	0,989
P84_75%_grafting	0,99	0,10	0,991
P84_75%_co-condensación	1,02	0,11	0,969
P84_meso_recuperado	0,63	0,07	0,969
P123_meso	0,50	0,31	0,941
P123_20%	0,52	0,12	0,983
P123_50%	0,53	0,29	0,993
P123_75%	0,55	0,36	0,983
P123_75%_grafting	0,70	0,23	0,983
P123_75%_co-condensación	0,72	0,23	0,981
P123_meso_recuperado	0,51	0,08	0,972
B700_meso	0,55	0,08	0,970
B700_20%	0,88	0,04	0,751
B700_50%	1,04	0,04	0,841
B700_75%	0,96	0,07	0,968
B700_75%_grafting	1,04	0,07	0,909
B700_75%_co-condensación	0,92	0,12	0,972
B700_meso_recuperado	0,64	0,05	0,989
B35_meso	0,69	0,05	0,845
B35_20%	0,57	0,12	0,958
B35_50%	0,77	0,07	0,927
B35_75%	0,76	0,11	0,990
B35_75%_grafting	0,81	0,13	0,957
B35_75%_co-condensación	0,91	0,11	0,975
B35_meso_recuperado	0,71	0,05	0,909

Tabla 4. 16. Parámetros obtenidos a partir del ajuste a la ecuación de Langmuir.

4.4.2.2 Liberación controlada de ibuprofeno.

El diseño y la aplicación de sistemas de dosificación controlada de medicamentos y los sistemas de dirección controlada de la actividad de un determinado fármaco es actualmente uno de los aspectos de mayor relevancia en el desarrollo de nuevas formas de medicación. La utilización de materiales de silica como soportes de fármacos para regular y dosificar su liberación en aplicaciones específicas es una perspectiva que ha adquirido gran interés ^[139-142]. El objetivo de la liberación controlada es simple: la cantidad correcta del agente activo, en el momento adecuado y en el lugar preciso. Este método de liberación se usa habitualmente para prolongar el tiempo durante la cual la dosis terapéutica está presente de forma efectiva en el organismo utilizando una única dosis, y para eliminar o suavizar las concentraciones que exceden los requerimientos terapéuticos.

En un sistema de liberación controlada, el agente bioactivo es incorporado a un soporte que generalmente es un material polimérico. La velocidad de liberación de la sustancia activa desde dicho sistema al medio que la rodea, viene determinada por las propiedades del propio polímero, y en menor medida, depende de factores ambientales como pueden ser el pH, la temperatura y los fluidos del organismo. Para ello, los sistemas de liberación controlada deben ser capaces de permitir la administración de sustancias bioactivas de una forma lenta y continua durante períodos dilatados de tiempo.

La eficacia de un fármaco en una aplicación específica requiere la utilización de unas concentraciones adecuadas del mismo en unas dosis lo menos frecuentes posibles. Sin embargo, las técnicas convencionales utilizadas generalmente, proporcionan un control muy pobre de las concentraciones de la sustancia y estas dosificaciones pueden dar lugar a periodos donde se experimenta una elevada concentración de principio activo seguidos de periodos de ausencia de él. En el caso ideal, el objetivo es conducir a la existencia de una concentración uniforme de fármaco, a la utilización de dosis más pequeñas y a lograr la ausencia de efectos secundarios debido a que se evitan los picos de elevadas concentraciones.

Las principales ventajas de los sistemas poliméricos de liberación controlada, considerados desde el punto de vista farmacológico son ^[250]:

1. Los niveles de fármaco en plasma se mantienen de forma continua en el intervalo terapéutico deseado, pudiendo también ampliarse este período en el cual la terapia es efectiva para disminuir así el número de dosis,
2. Los efectos no deseables, derivados de un metabolismo rápido o de una dosis excesiva, pueden reducirse e incluso eliminarse mediante una administración local a partir de un sistema polímero/fármaco,
3. Los fármacos que presentan "*in vivo*" unos tiempos pequeños de vida media pueden protegerse de la degradación. También pueden protegerse los tejidos corporales sensibles a determinados medicamentos, haciendo la administración del fármaco menos invasiva.
4. El aprovechamiento del fármaco es más eficaz y, por tanto, con un coste inferior. Se puede disminuir la dosis necesaria cuando se trata de un agente activo de alto precio.

Existen diferentes técnicas de control de liberación de fármacos, siendo el mecanismo más habitual la difusión del fármaco. Cuando un gas, fluido o sólido está formado por dos o más componentes en diferentes concentraciones, éstos siempre se desplazan en la dirección que equilibra las concentraciones (ley de Fick). Este principio difusional da sentido a la liberación controlada de fármacos.

En dosis homogéneas, un fármaco disuelto o embebido en un polímero sólido tiende a difundirse hacia su superficie. La cantidad de fármaco liberada desde un film o una pastilla delgada es proporcional a la raíz cuadrada del tiempo (modelo de Higuchi), y la velocidad de liberación disminuye gradualmente. La cinética de liberación del fármaco está gobernada por sus propiedades físicas, particularmente por su peso molecular y su solubilidad en la matriz polimérica y en agua; por las propiedades físicas de la matriz; por su geometría; y por la cantidad de fármaco incorporado. La velocidad de difusión depende del área superficial y de la densidad de la membrana, así como de la solubilidad y del coeficiente de difusión del fármaco. Si hay suficiente

fármaco para mantener una concentración interna mayor que la del medio externo, la velocidad de difusión del fármaco a través de la membrana se mantiene constante.

A fin de cumplir el objetivo 5 de este trabajo, los materiales ya impregnados con la solución de ibuprofeno en hexano fueron limpiados con 5 mL de hexano con el fin de eliminar el ibuprofeno que se queda únicamente en la superficie del material y no ha penetrado en la estructura porosa de la sílica. Los materiales se introducen en una bolsa de diálisis y se ponen en contacto con una solución de fluido intestinal simulado a pH 7,4 correspondiente al fluido que existe en la zona intestinal del cuerpo humano que es donde se libera el ibuprofeno en el organismo. La concentración en el fluido fue evaluada mediante espectrofotometría a lo largo del tiempo.

La figura 4.78 muestra el porcentaje de ibuprofeno liberado en función del tiempo para los diferentes materiales. En el apartado 4.4.2.1 se ha visto que al aumentar la presencia de macroporos se aumentaba la cantidad de fármaco adsorbida debida a la facilidad que proporcionan los macroporos de acceder a los mesoporos aprovechando así mayor proporción de área del material. En la liberación se puede observar cómo todos los materiales con el sistema P84 muestran una primera irrupción (burst en

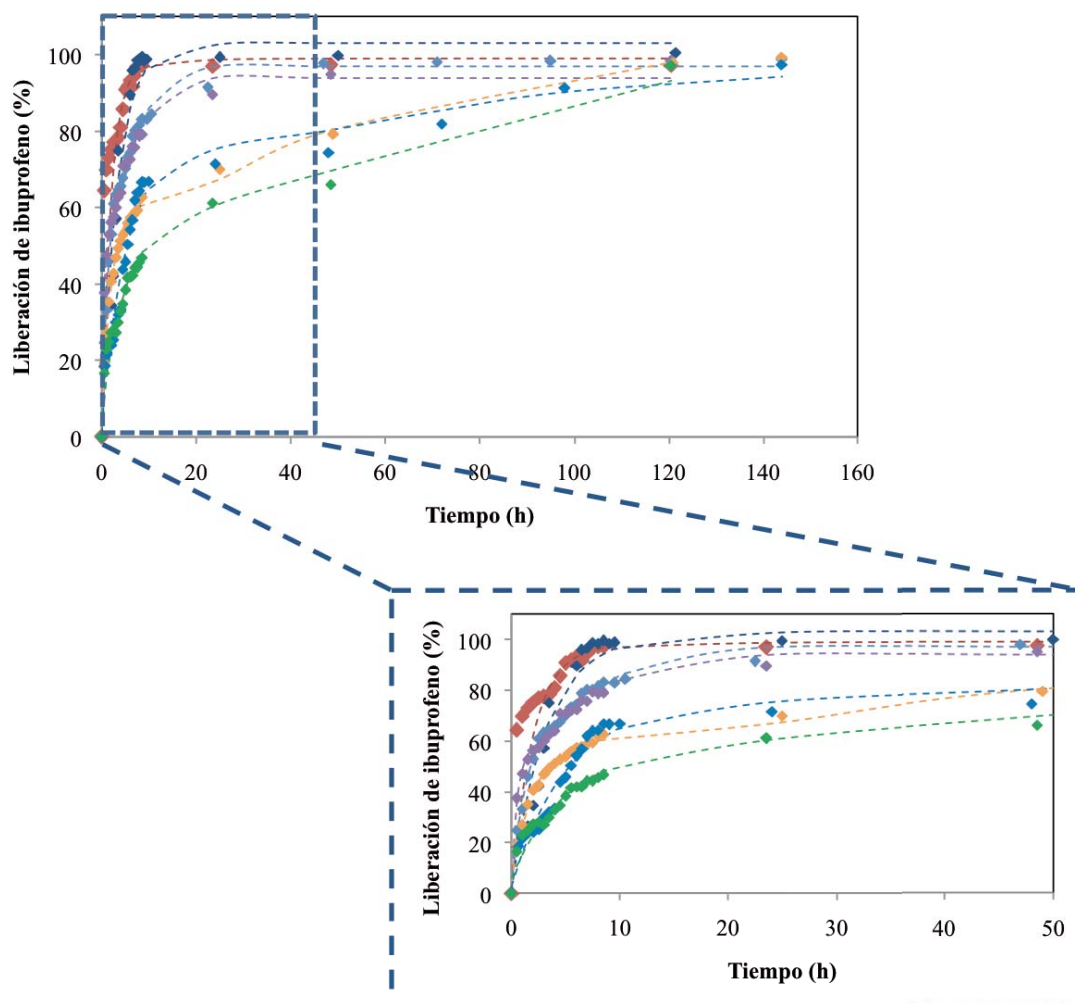


Figura 4. 78. Liberación de ibuprofeno en un fluido intestinal simulado para los materiales P84_SS2 (rojo), P84_recup (azul marino), P84_20% (azul), P84_50% (lila), P84_75% (amarillo), P84_75%_graft (azul celeste) y P84_75%_cond (verde). Las líneas discontinuas representan el ajuste teórico los perfiles de liberación a la ecuación de Gallagher-Corrigan.

inglés) donde gran parte del ibuprofeno es liberado en menos de 10h como se aprecia en el gráfico ampliado situado en la parte inferior de la figura 4.78. Esta rápida liberación del fármaco se debe a una primera liberación de las moléculas de ibuprofeno que se han adsorbido en la superficie de la sílica, o en los mesoporos más externos, de manera que cuando se liberan pueden difundirse rápidamente hacia el medio. Por eso el material mesoporoso (puntos azul oscuros) presenta la totalidad de su liberación en menos de 10 h, ya que toda la superficie interna no presenta ibuprofeno adsorbido, al igual que el material obtenido a partir de la recuperación de materias primas del apartado 4.2.1. Ambos materiales presentan un comportamiento

muy similar, de manera que se puede determinar que la recuperación del tensioactivo y su posterior reutilización para mejorar la viabilidad industrial es factible y proporciona materiales, no sólo con las mismas propiedades de superficie específica y diámetro de poro como se ha descrito en el apartado 4.3, sino que también presentan el mismo comportamiento frente a la aplicación en este caso como sistemas de liberación de ibuprofeno.

En relación a los materiales meso-macroporosos, los experimentos indican que al aumentar la relación de fase dispersa de la emulsión que origina los macroporos la liberación de ibuprofeno es más lenta. Este hecho, a priori, puede resultar desconcertante ya que los macroporos deberían facilitar la difusión desde la mesoestructura hasta el medio.

Este comportamiento se atribuye, de acuerdo con lo ya explicado, a que el ibuprofeno al adsorberse ha entrado de manera más profunda en la estructura de la sílica cuando hay macroporos. Los macroporos facilitan que las moléculas del fármaco alcancen la totalidad de los mesoporos disponibles. Además, estos mesoporos presentan diámetros mayores a los de los materiales únicamente mesoporosos, como ya se ha comentado, debido al “hinchamiento” de las micelas durante la síntesis. De esta manera se asegura que las moléculas de ibuprofeno vayan entrando en el material y ocupando mayor proporción del canal formado por el mesoporo. Al encontrarse numerosas moléculas de ibuprofeno, la difusión desde el mesoporo hasta el medio es más lenta a pesar de haber canales de macroporos, ya que para que las moléculas localizadas en el interior del poro salgan primero tienen que desadsorberse las que se encontraban en la parte más externa. Además aunque el sistema se mantenga agitado en los macroporos no hay agitación, por lo que el viaje a través de los macroporos es por simple difusión.

Fengyu Qu et al. ^[251] observaron que el material meso-macroporoso que habían obtenido de sustancias naturales presentaba una liberación de ibuprofeno del 60 % al cabo de 50h frente al 100 % de liberación del material mesoporoso. En este caso, al cabo de 120 h el material que contiene un 75% de fase dispersa en la emulsión ha liberado el 90% del ibuprofeno que contenía. Como en el apartado 4.4.2.1 el material con un mejor comportamiento de acuerdo a los criterios establecidos para el sistema

de liberación de fármacos (liberación lenta y sostenida en el tiempo) debía ser funcionalizado mediante el método de anclaje (grafting) y el de co-condensación.

La funcionalización con grupos amina ha sido ampliamente estudiada en el caso de materiales mesoporosos ^[140-141] para adsorber y posteriormente liberar de manera paulatina los fármacos. En este trabajo, no se ha funcionalizado el material mesoporoso sino que se ha realizado sobre el material meso-macroporoso que presenta una densidad de macroporos importante. Se puede observar cómo dicha funcionalización también mejora el comportamiento del material meso-macroporoso. En el caso de la funcionalización por el método del anclaje, la disminución de la velocidad de liberación del ibuprofeno respecto al material sin funcionalizar no es demasiado importante, pero en el caso de la funcionalización mediante el método de co-condensación sí que se aprecia una disminución de la velocidad de liberación del ibuprofeno, no sólo durante la primera fase donde se produce ese estallido o burst en la cual se reduce el ibuprofeno liberado del 60 % al 45 % ,sino también a lo largo de las 120 h de experimento.

La figura 4.79 muestra la liberación del ibuprofeno para los mismos materiales que antes pero obtenidos a partir del tensioactivo P123. Se puede apreciar que el comportamiento del material como sistema para la liberación controlada de ibuprofeno es igual en el caso del material mesoporoso obtenido a partir del P123 fresco y en el caso del material obtenido a partir del P123 recuperado, de manera que la reutilización del tensioactivo no afecta a esta característica del material. Los materiales presentan un comportamiento similar al caso del P84, de manera que al aumentar la presencia de macroporos la liberación es más lenta. En este caso, el material P123_75% presenta una liberación cercana al 70% durante las 10 h iniciales, siendo relativamente mayor que la liberación con el P84. El proceso de anclaje de los grupos amino no evidencia una mejora sustancial del comportamiento del material, pero el proceso de co-condensación sí que permite una liberación más dilatada en el tiempo, tal y como ocurría con el material preparado con el P84.

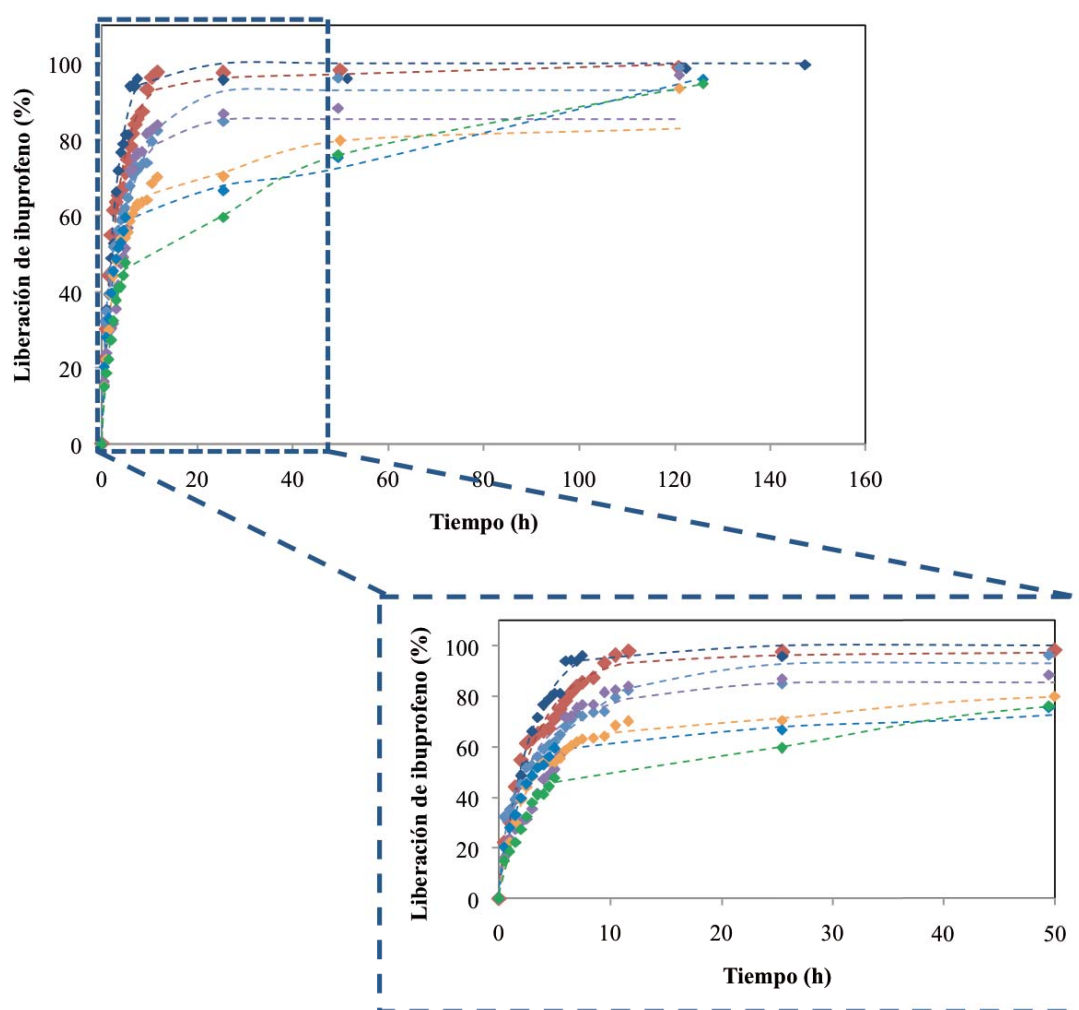


Figura 4. 79. Liberación de ibuprofeno en un fluido intestinal simulado para los materiales P123_SS2 (rojo), P123_recup (azul marino), P123_20% (azul), P123_50% (lila), P123_75% (amarillo), P123_75%_graft (azul celeste) y P123_75%_cond (verde). Las líneas discontinuas representan el ajuste teórico los perfiles de liberación a la ecuación de Gallagher-Corrigan.

En el caso de los materiales obtenidos a partir del B700 se puede observar que cuando se funcionaliza el material mediante el proceso de grafting sí se obtiene un rendimiento mejor como sistema de liberación controlada del ibuprofeno, ya que a las 50 h se ha liberado un 70 % frente al casi 90 % del material sin funcionalizar. De todas maneras, se sigue evidenciando que la funcionalización durante la síntesis de los materiales (co-condensación) es la más conveniente, seguramente debido a la incorporación de los grupos amino de manera más homogénea en todo el material.

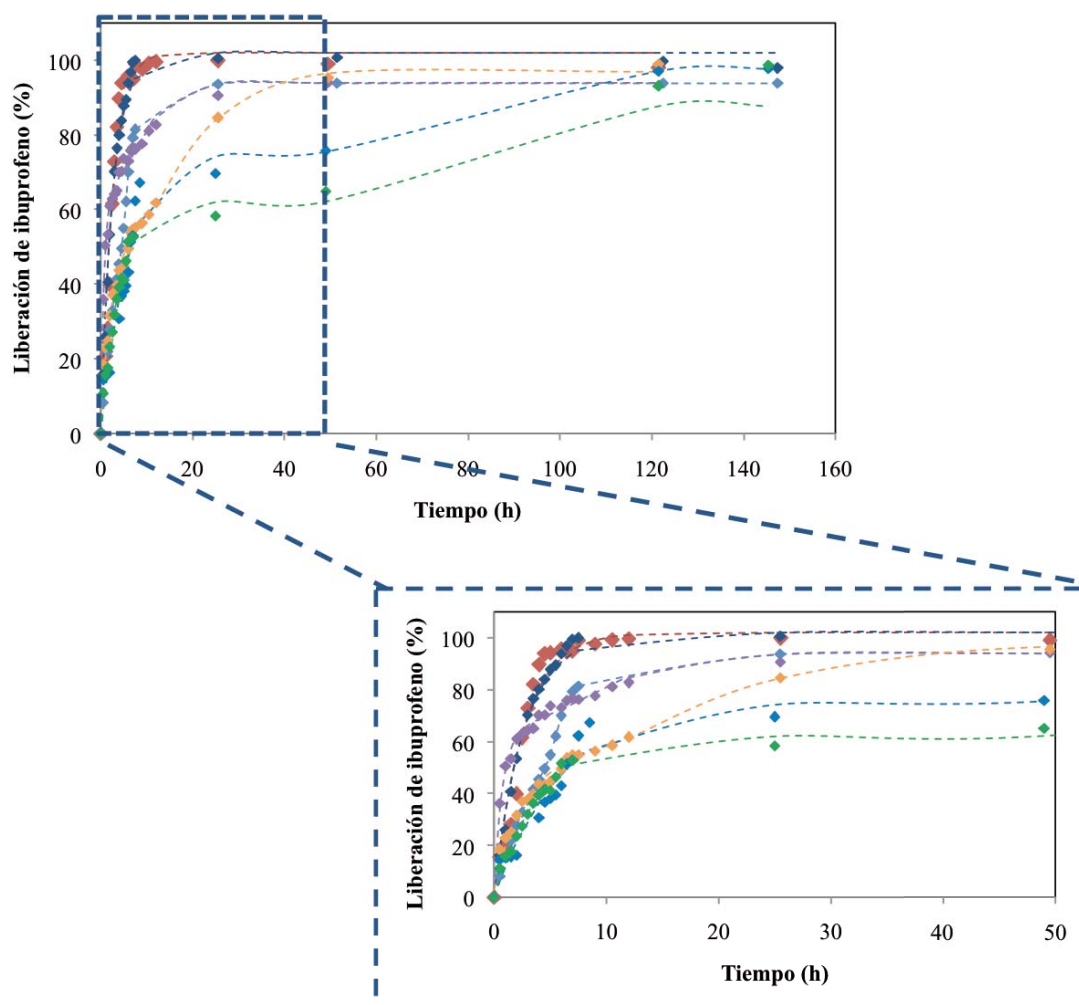


Figura 4. 80. Liberación de ibuprofeno en un fluido intestinal simulado para los materiales B700_SS2 (rojo), B700_recup (azul marino), B700_20% (azul), B700_50% (lila), B700_75% (amarillo), B700_75%_graft (azul celeste) y B700_75%_cond (verde). Las líneas discontinuas representan el ajuste teórico los perfiles de liberación a la ecuación de Gallagher-Corrigan.

En el caso del tensioactivo B35 (figura 4.81) se observa que el material obtenido con el tensioactivo recuperado presenta un comportamiento un poco diferente al del material sintetizado con el tensioactivo comercial. En ambos casos se llega al 100 % de la liberación de ibuprofeno en 8 h pero la velocidad a la que se libera el ibuprofeno es mayor en el caso del material con el tensioactivo recuperado (puntos azules marino), y en el caso del material con el tensioactivo comercial (puntos rojos) hay una liberación rápida del 60 % en 3 h mientras que para el material recuperado en ese tiempo ya se ha liberado un 80 % de fármaco.

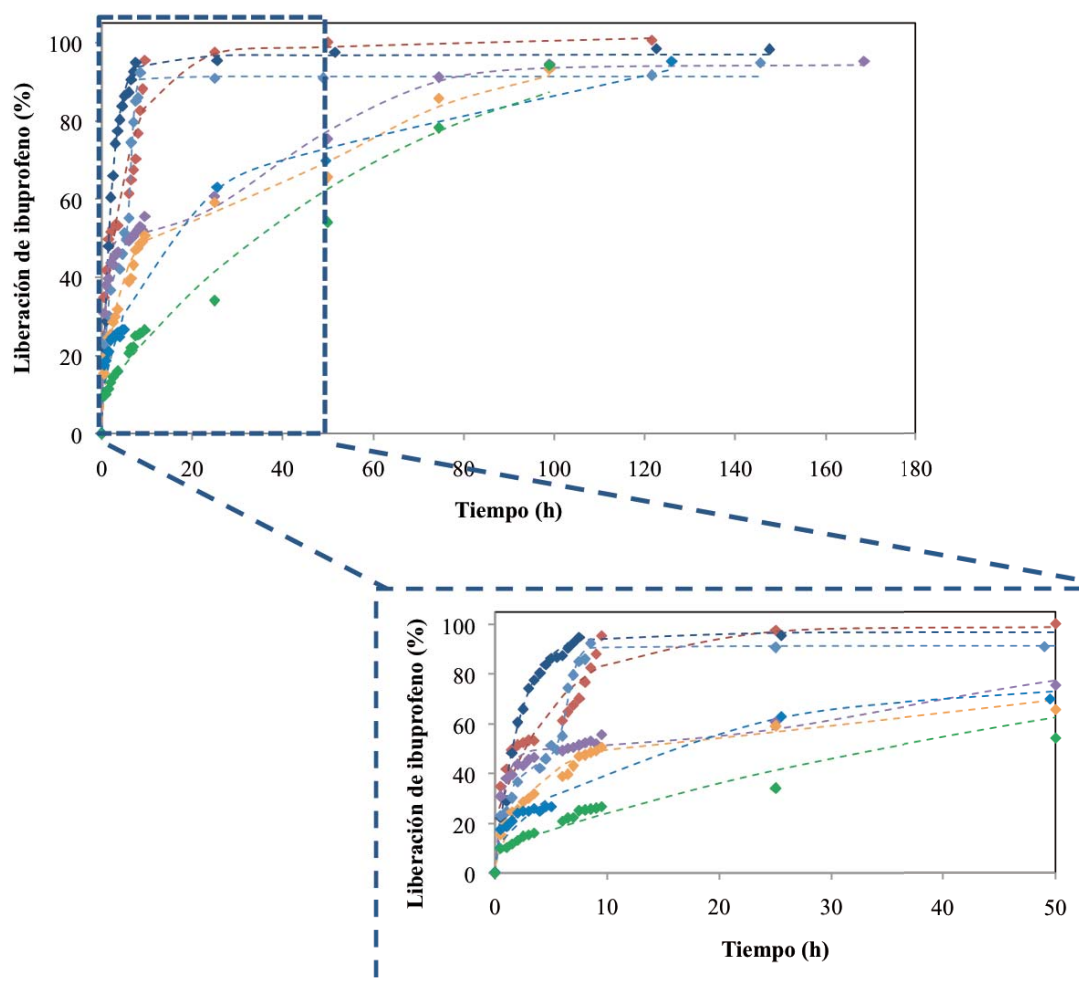


Figura 4. 81. Liberación de ibuprofeno en un fluido intestinal simulado para los materiales B35_SS2 (rojo), B35_recup (azul marino), B35_20% (azul), B35_50% (lila), B35_75% (amarillo), B35_75%_graft (azul celeste) y B35_75%_cond (verde). Las líneas discontinuas representan el ajuste teórico los perfiles de liberación a la ecuación de Gallagher-Corrigan.

Como en el caso de los tensioactivos anteriormente utilizados la incorporación de macroporos mejora el comportamiento del material como soporte para la liberación controlada del ibuprofeno. La funcionalización del material B35_75% resulta en una pequeña mejora respecto a la velocidad de liberación en el caso del método de anclaje, pero es mucho más importante, de acuerdo con lo que se ha visto hasta ahora, en el caso del método de co-condensación. Para el material con un 75 % de macroporos a las 10 h se ha liberado un 50 % del ibuprofeno que contiene. Al funcionalizar mediante la co-condensación este porcentaje de ibuprofeno liberado cae hasta el 30% a las 10 h.

Numerosos modelos cinéticos han sido propuestos para predecir el comportamiento de los fármacos al ser liberados de una matriz polimérica hacia el medio como el modelo de Higuchi y el de Kosmeyer-Peppas.

Gallagher y Corrigan ^[252] presentaron su modelo, el cual tiene en cuenta la etapa inicial, con un llamado efecto estallido o en inglés “burst effect” consistente en una disolución rápida de parte del fármaco atrapado en el material. El modelo de Gallagher-Corrigan se expresa como:

$$f = f_{\max} \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot t}) + (f_{\max} - f_b) \cdot \left(\frac{e^{k_2 \cdot t - k_2 \cdot t_{2\max}}}{1 + e^{k_2 \cdot t - k_2 \cdot t_{2\max}}} \right) \quad (\text{Ec 4.2})$$

donde f es la fracción de ibuprofeno liberada a un tiempo t , f_{\max} es la fracción máxima de fármaco liberada a lo largo del proceso, f_b corresponde a la fracción liberada durante la primera etapa del proceso. La constante de primer orden k_1 (h^{-1}) corresponde a la primera etapa y k_2 (h^{-1}) es la constante para la segunda fase de la liberación, mientras que t_{\max} es el tiempo durante el que se produce la liberación más rápida de ibuprofeno a lo largo del proceso.

Experimento	Ads superf (mg IBU/mg mat)	Ads int (mg IBU/mg mat)	Carga (%wt)	F _{max} (%)	Fb (%)	t _{max} (h)	k ₁ (h ⁻¹)	k ₂ (h ⁻¹)
P84_meso				97	95	8	0,50	0,09
P84_20%	0,11	0,29	28,60	99	62	3	0,70	0,31
P84_50%	0,11	0,33	33,00	99	77	7	1,87	0,39
P84_75%	0,05	0,43	43,00	99	60	7,5	0,50	0,05
P84_75%_graft	0,07	0,51	51,00	99	65	10	0,20	0,04
P84_75%_cond	0,06	0,60	60,20	97	46	8,5	0,21	0,04
P84_meso_rec	0,03	0,65	65,00	99	95	10	0,32	0,18
	0,12	0,27	26,60					
P123_meso				100	96	10,5	0,31	0,01
P123_20%	0,10	0,27	27,30	99	80	10,5	0,94	0,29
P123_50%	0,13	0,31	30,80	97	83	10,5	0,50	0,30
P123_75%	0,11	0,36	36,00	94	68	10,5	0,41	0,08
P123_75%_graf	0,07	0,42	42,00	96	53	4	0,44	0,02
P123_75%_con	0,09	0,48	48,27	95	50	5	0,37	0,07
P123_meso_rec	0,09	0,50	50,20	94	94	7,5	0,40	0,53
	0,10	0,26	25,50					
B700_meso				98	94	4,5	0,39	0,67
B700_20%	0,11	0,27	26,50	97	80	7,5	0,24	0,40
B700_50%	0,12	0,30	30,40	98	82	10,5	1,31	0,25
B700_75%	0,16	0,36	36,10	99	59	10,5	0,41	0,15
B700_75%_graf	0,13	0,45	45,10	98	67	8,5	0,16	0,12
B700_75%_con	0,09	0,51	51,40	99	53	7	0,24	4,85
B700_meso_rec	0,09	0,56	56,20	98	96	6,5	0,39	0,40
	0,15	0,22	22,40					
B35_meso				100	95	9,5	0,17	0,00
B35_20%	0,14	0,25	24,60	91	90	8,5	0,85	2,02
B35_50%	0,15	0,28	27,90	96	56	9,5	1,3	0,07
B35_75%	0,11	0,35	34,80	94	49	9,5	0,29	0,05
B35_75%_graft	0,09	0,45	45,00	95	60	25,5	0,10	0,02
B35_75%_cond	0,09	0,50	49,80	99	22	8,5	0,03	0,03
B35_meso_rec	0,07	0,55	55,30	96	95	6	0,47	0,02
	0,14	0,27	21,60					

Tabla 4. 17. Relación de materiales utilizados para la liberación de fármacos así como los parámetros obtenidos a partir del ajuste al modelo de Gallagher-Corrigan.

La tabla 4.17 muestra los parámetros resultantes del ajuste de los valores experimentales a la ecuación del modelo de Gallagher-Corrigan. Los materiales impregnados con ibuprofeno fueron lavados con 5 mL de hexano con el fin de eliminar el ibuprofeno adherido únicamente en la superficie. Esta cantidad de ibuprofeno fue analizada mediante espectroscopía y el valor se presenta en la tabla 4.17.

Se puede observar que por norma general y en el caso de los materiales obtenidos a partir de los cuatro tensioactivos utilizados al aumentar la presencia de macroporos disminuye el ibuprofeno arrastrado durante la etapa de lavado. Esto evidencia que para los materiales mesoporosos las moléculas de ibuprofeno se sitúan preferentemente en la superficie o en la parte más externa del mesoporo de manera que durante el lavado o liberación estas moléculas se mueven hacia el medio con gran velocidad y se podría decir que realmente no estaban adsorbidas en el interior de los mesoporos. Como consecuencia, si las isothermas de adsorción de ibuprofeno en los materiales han mostrado que se adsorben más moléculas de fármaco al aumentar el % de macroporos presentes en el material y, además, durante la fase de lavado se elimina menos ibuprofeno, parece claro que el % fármaco presente dentro de la estructura de los materiales aumenta cuando se aumenta el % de macroporos. Se alcanza alrededor de 0,55 mg de ibuprofeno por mg de material en el caso de la máxima fracción de macroporos lo cual implica a un 55 % de carga de ibuprofeno en el material.

Estos datos son especialmente elevados si se comparan a los obtenidos por diferentes autores ^[139-141] con materiales mesoporosos siendo el nivel habitual de 28-30 % de fármaco, con un valor de 40 % obtenido por Vallet Regí et al. ^[144-145] inusual en el caso de los materiales mesoporosos. A partir de estos resultados, al haber realizado los experimentos con cuatro tensioactivos diferentes, todo parece indicar que la presencia de macroporos favorece a la mayor adsorción de ibuprofeno en los mesoporos ordenados.

A la luz de los resultados obtenidos no sólo proporcionan una mayor adsorción de ibuprofeno sino que además la liberación es más lenta de manera que tienen un mejor comportamiento como sistemas de liberación controlada de fármacos para ir suministrando paulatinamente la dosis terapéutica necesaria y sostenida en el tiempo.

En cuanto a los parámetros de ajuste del modelo de Gallagher-Corrigan se puede observar que la liberación máxima de ibuprofeno está siempre alrededor del 95-100 %, indicando que el fármaco lentamente siempre se libera, es decir no se queda atrapado en la matriz de silica.

Por norma general, cuanto mayor % de macroporos menor porcentaje de liberación de ibuprofeno se obtiene durante la primera fase del experimento, es decir, en la fase del estallido inicial o “burst effect”. En el caso de los materiales con un 75 % de fracción de fase dispersa para la obtención de macroporos se obtiene una liberación de ibuprofeno del 50-60 % durante las primeras 8-10 h mientras que para el caso de los materiales que no tienen macroporos en el mismo periodo de tiempo se libera casi la totalidad del ibuprofeno adsorbido.

En el caso de los materiales funcionalizados la etapa inicial sólo representa un 50% de la liberación del fármaco. La constante cinética k_1 proporciona una idea de la velocidad de liberación del ibuprofeno durante la primera etapa, y es más elevada para los materiales sin una gran presencia de macroporos en su estructura.

La constante cinética k_2 proporciona una idea de la velocidad de liberación de ibuprofeno en la segunda etapa. Esta constante tiene valores bajos, ya que en los casos en los que la liberación tiene lugar preferentemente durante la primera fase debido a que no se produce liberación en la segunda fase no puede ser elevada. En los casos en los que sí se produce liberación sostenida en el tiempo, ésta es lenta y prolongada siendo su velocidad pequeña y proporcionando como consecuencia un valor de k_2 bajo.

En los experimentos llevados a cabo en este trabajo se evidencia que el uso de un tensioactivo u otro (formando materiales siempre en las mismas condiciones de trabajo) no conlleva grandes diferencias en el comportamiento de los materiales en la aplicación como adsorbente de ibuprofeno y liberación posterior in vitro.

En los sistemas de liberación de fármacos se busca que ésta sea lenta y sostenida, de manera que se evite la fase inicial de liberación de fármaco o “burst effect” y que la velocidad sea constante. En este trabajo se ha evidenciado que la presencia de macroporos no sólo permite una mayor adsorción de fármaco sino que además la liberación se realiza de forma más acorde con los parámetros deseados para una aplicación de dosificación controlada.

5. CONCLUSIONES

En este trabajo de investigación se ha estudiado la preparación, viabilidad industrial y aplicación de diferentes materiales porosos de sílica. Las principales conclusiones del trabajo, clasificadas según el estudio específico al que corresponden, son las siguientes:

Estudio de la influencia de las variables de preparación y composición sobre las propiedades de los materiales mesoporosos obtenidos.

1. El mecanismo de autoagregación cooperativa permite obtener materiales mesoporosos estructurados, mientras que mediante la ruta de la plantilla de cristal líquido los materiales mesoporosos obtenidos no presentan estructura ordenada, probablemente debido a la dificultad de difusión del precursor inorgánico a través de la estructura de cristal líquido, de viscosidad muy elevada.
2. Para la ruta CSA, las variables de preparación no tienen una influencia significativa en las propiedades de los materiales mesoestructurados para temperaturas de condensación superiores a los 80 °C.
3. Para la ruta CSA, las variables de composición afectan significativamente a la estructuración del material:
 - a) Elevadas concentraciones de tensioactivo provocan que los poros del material no presenten ordenación, ya que al haber demasiada concentración de micelas se entorpecen el crecimiento unas a otras.
 - b) Al aumentar la concentración del precursor inorgánico se forma sílica amorfa disminuyendo la proporción de mesoporos estructurados y la superficie específica del material obtenido, ya que no toda la sílica puede condensar ordenadamente alrededor de las micelas.

Estudio de la recuperación de materias primas.

1. El tensioactivo utilizado en la síntesis puede ser recuperado y reutilizado para formar materiales ordenados con propiedades similares a las propiedades de los materiales mesoporosos obtenidos a partir del tensioactivo comercial, aunque si se usa HCl como catalizador presenta una pequeña concentración del mismo que implicará la necesidad de una purga en un hipotético proceso industrial.

Síntesis de materiales mesoporosos mediante el uso de resinas de intercambio iónico.

1. Las resinas de intercambio iónico permiten obtener materiales ordenados evitando el uso de ácido y el lavado posterior durante la síntesis de los materiales.
2. Existe una concentración de tensioactivo óptima que proporciona una máxima ordenación de los mesoporos y un máximo en la superficie específica de los materiales.
3. Un aumento de la cantidad de precursor inorgánico implica una pérdida de orden en los materiales debido a su precipitación en forma amorfa.

Síntesis de materiales meso-macroporosos. Estudio de la influencia de las variables de composición.

1. Se han obtenido materiales con dos niveles de estructura: macroporos creados por gotas de emulsión, y mesoporos creados por agregación cooperativa en la fase continua de dicha emulsión.
2. Las emulsiones obtenidas proporcionan una buena correlación entre el diámetro de las gotas y el posterior diámetro de los macroporos del material.
3. El aumento de la concentración de tensioactivo conlleva una mejor ordenación de los mesoporos, probablemente porque a concentraciones bajas se localiza mayoritariamente en la interfase de la emulsión, donde no coopera a la ordenación del material.
4. El aumento de la cantidad de silicato de sodio provoca la pérdida de orden en la fase mesoporosa debido a que el exceso sobre la cantidad de tensioactivo no se ordena cooperativamente con las micelas y precipita en forma amorfa.

Materiales meso-macroporosos como sistemas de liberación controlada de ibuprofeno.

1. Un aumento de la fracción volumétrica de macroporos en la estructura de los materiales facilita la adsorción del ibuprofeno en el interior de su estructura,

ya que éste no se queda taponando los mesoporos más superficiales y se aprovecha mejor toda la superficie específica del material.

2. La liberación del ibuprofeno desde los mesoporos hasta el exterior es más lenta en el caso de los materiales con una mayor fracción volumétrica de macroporos, debido a que a mayor porcentaje de macroporos el ibuprofeno puede estar adsorbido en zonas más internas del material.

6. REFERENCIAS

- [1] Galo J. de A. A. Soler-Illia, Clément Sanchez, Benedicte Lebeau, Joel Patarin, Chemical reviews, (2002), Vol 102. nº 11, 4093-4138.
- [2] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.H.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, Pure Appl. Chem. 57 (1985) 603.
- [3] Menéndez, J. Ángel (2006). “El carbón en la vida cotidiana”. CreateSpace Independent Publishing Platform.
- [4] M. Smisek and S. Cerny, “Active Carbon Manufacture, Properties and Applications”, Elsevier, New York (1970).
- [5] Theodor Benfey. From Vital Force to Structural Formulas. Beckman Center for the History of Chemistry, Publication nº. 10, 3401 Walnut St., Philadelphia.
- [6] A. Corma, J. Catal., 216 (2003) 298-312.
- [7] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, Nature (1992), 359, 710.
- [8] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 10834.
- [9] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, C. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1990, 63, 988.
- [10] F. D. Osterholtz y E. R. Pohl, J. Adhesion Sci. Technol., 6 (1992) 127-149.
- [11] U. Schubert y N. Hüsing, Synthesis of inorganic materials; Wiley-VCH, 2005 .
- [12] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins y J. L. Schlenker, J. Am. Chem. Soc., 114 (1992) 10834-10843.
- [13] C. Y. Chen, H. Y. He, W. Z. Zhou y J. Klinowski, Microp. Mater., 2 (1993) 17-26.
- [14] G.S. Attard, J.C. Glyde, C.G. Göltner, Nature (London) 378 (1995) 366. B.A. Ammundsen, G.R. Burns, D.J. Jones, J. Rozière, J. Sol-Gel Sci. Technol. 8 (1997) 331
- [15] Chen, C.-Y.; Burkett, S. L.; Li H.-X.; Davis, M. E. Microporous Mater. (1993), 2, 27-34.
- [16] C. F. Cheng, H. Y. He, W. Z. Zhou y J. Klinowski, Chem. Phys. Lett., 244 (1995) 117-120.
- [17] A. Firouzi, D. Kumar, L. M. Bull, T. Besier, P. Sieger, Q. Huo, S. A. Walker, J. A. Zasadzinski, C. Glinka y J. Nicol, Science, 267 (1995) 1138-1143.

- [18] C. J. Glinka, J. M. Nicol, G. D. Stucky, E. Ramli, D. I. Margolese y Q. Huo, *Adv. Porous Mater.*, 371 (1995) 47-52.
- [19] O. Regev, *Langmuir*, 12 (1996) 4940-4944.
- [20] C. Vartuli, W. J. Roth, J. S. Beck, S. B. MacCullen, C. T. Kresge, Springer Verlag; Berlin, 1998, 1, 97.
- [21] Q. S. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Y. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth y G. D. Stucky, *Nature*, 368 (1994) 317-321.
- [22] Q. S. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Y. Yeng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schüth y G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, 6 (1994) 1176-1191.
- [23] Q. S. Huo, D. I. Margolese y G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, 8 (1996) 1147-1160.
- [24] A. Monnier, F. Schuth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R.S. Maxwell, G.D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B.F. Chmelka, *Science* (1993), 261, 1299.
- [25] Q.S. Huo, D. Margolese, U. Ciesla, D.G. Demuth, P.Y. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B.F. Chmelka, F. Schuth, G.D. Stucky, *Chem. Mater.* (1994), 6, 1176.
- [26] A.Y. Khodakov, V.L. Zholobenko, M. Imperor-Clerc, D. Durand, *J. Phys. Chem. B*, (2005), 109, 22780-22790.
- [27] P.T. Tanev, T. Pinnavaia, *J. Science* (1995), 267, 865-867.
- [28] S.A. Bagshaw, E. Prouzet, T. Pinnavaia, *J. Science* (1995), 269, 1242.
- [29] A. Sayari, *Chem. Mater.* (1996), 8, 1840.
- [30] Richard E. Mishler II, Ankush V. Biradar, Cole T. Duncan, Eric A. Schiff and Tewodros Asefa; *Chem. Commun.*, (2009), 6201–6203.
- [31] D. Zhao; Q. Huo; J. Feng, B.F. Chmelka, G. D. Stucky; *J. Am. Chem. Soc.* (1998), 120, 6024-6036.
- [32] D. Y. Zhao, J. L. Feng, Q. S. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka y G. D. Stucky, *Science*, 279 (1998) 548- 552.
- [33] P. D. Yang, D. Y. Zhao, B. F. Chmelka y G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, 10 (1998) 2033-2036.
- [34] J. M. Kim, Y. J. Han, B. F. Chmelka y G. D. Stucky, *Chem. Commun.*, (2000) 2437-2438

- [35] E. Prouzet y T. J. Pinnavaia, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 36 (1997) 516-518
- [36] W. Z. Zhang, B. Glomski, T. R. Pauly y T. J. Pinnavaia, *Chem. Commun.*, 54 (1999) 1803-1804.
- [37] S. A. Bagshaw, *J. Mater. Chem.*, 11 (2001) 831-840.
- [38] W. W. Lukens, P. Schmidt-Windel, D. Y. Zhao, J. L. Feng y G. D. Stucky, *Langmuir*, 15 (1999) 5403-5409.
- [39] M. Imperor-Clerc, P. Davidson y A. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.*, 122 (2000) 11925-11933 .
- [40] A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo y F. Fajula, *Langmuir*, 17 (2001) 8328-8335.
- [41] P. I. Ravikovitch y A. V. Neimark, *J. Phys. Chem. B.*, 105 (2001) 6817-6823.
- [42] K. Miyazawa y S. Inagaki, *Chem. Commun.*, (2000), 2121-2122.
- [43] T. Maschmeyer, F. Rey, G. Sankar y J. M. Thomas, *Nature*, 378 (1995) 159-162.
- [44] J. H. Clark y D. J. Macquarrie, *Chem. Comm.*, (1998) 853-860.
- [45] C. P. Mehnert, D. W. Weaver y J. Y. Ying, *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998) 12289-12296.
- [46] D. Brunel, *Microp. Mesop. Mater.*, 27 (1999) 329-344.
- [47] A. B. Sorokin y A. Tuel, *Catal. Today*, 57 (2000) 45-59.
- [48] D. T. On, D. Desplantier-Giscard, C. Danumah y S. Kaliaguine, *Appl. Catal. A: General*, 222 (2001) 299-357.
- [49] A. Taguchi y F. Schüth, "Ordered mesoporous materials in catalysis", *Microp. Mesop. Materials*, 77 (2005) 1-45.
- [50] S. Huh, H. T. Chen, J. W. Wiench, M. Pruski y V. S. Y. Lin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44 (2005) 1826-1830.
- [51] A. Corma y H. García, *Adv. Synt. Catal.*, 348 (2006) 1391-1412.
- [52] R. K. Zeidan, S. J. Hwang y M. E. Davis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45 (2006) 6332-6335.
- [53] R. I. Kureshy, I. Ahmad, N. H. Khan, S. H. R. Abdi, K. Pathak y R. V. Jasra, *J. Catal.*, 238 (2006) 134-141.
- [54] J. Mihalcik y W. B. Lin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47 (2008) 6229-6232.

- [55] G. Liu, M. Yao, F. Zhang, Y. Gao y H. Li, *Chem. Comm.*, (2008) 347-349.
- [56] E. L. Margelefsky, A. Bendjériou, R. K. Zeidan, V. Dufaud y M. E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, 13 (2008) 13442-13449.
- [57] T. K. Maishal, J. Alauzun, J. M. Basset, C. Coperet, R. J. P. Corriu, E. Jeanneau, A. Mehdi, C. Reye, L. Veyre y C. Thieuleux, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47 (2008) 8654-8656.
- [58] S. L. Hruby y B. H. Shanks, *J. Catal.*, 263 (2009) 181-188.
- [59] X. Feng, G. E. Fryxell, L. Q. Wang, A. Y. Kim, J. Liu y K. M. Kemner, *Science* 276 (1997) 923-926.
- [60] J. Liu, X. D. Feng, G. E. Fryxell, L. Q. Wang, A. Y. Kim y M. L. Gong, *Adv. Mater.*, 10 (1998) 161-165.
- [61] G. E. Fryxell, J. Liu, T. A. Hauser, Z. M. Nie, K. F. Ferris, S. Mattigod, M. L. Gong y R. T. Hallen, *Chem. Mater.*, 11 (1999) 2148-2154.
- [62] J. Brown, L. Mercier y T. J. Pinnavaia, *Chem. Commun.*, (1999) 69-70.
- [63] A. M. Liu, K. Hidajat, S. Kawi y D. Y. Zhao, *Chem. Commun.*, (2000) 1145-1146.
- [64] R. I. Nooney, M. Kalyanaraman, G. Kennedy y E. J. Maginn, *Langmuir* 17 (2001) 528-533.
- [65] H. Yoshitake, T. Yokoi y T. Tatsumi, *Chem. Mater.*, 14 (2002) 4603-4610 .
- [66] H. Yoshitake, T. Yokoi y T. Tatsumi, ”, *Chem. Mater.*, 15 (2003) 1713-1721.
- [67] S. J. L. Billinge, E. J. McKimmy, M. Shatnawi, H. J. Kim, V. Petkov, D. Wermeille y T. J. Pinnavaia, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 8492- 8498.
- [68] D. Pérez-Quintanilla, I. del Hierro, M. Fajardo y I. Sierra, *J. Mater. Chem.*, 16 (2006) 1757-1764.
- [69] H. Sepehrian, M. Ghannadi-Maragheh, S. Waqif-Husain, R. Yavari y A. R. Khanchi, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 275 (2008) 145-153.
- [70] M. R. Buchmeiser, G. Seeber, M. Mupa y G. K. Bonn, *Chem. Mater.*, 11 (1999) 1533-1540.
- [71] T. Martin, A. Galarneau, F. Di Renzo, D. Brunel, F. Fajula, S. Heinisch, G. Cretier y J. L. Rocca, *Chem. Mater.*, 16 (2004) 1725-1731.
- [72] L. X. Guan, J. P. Li, H. Cao, N. Zhao, X. Z. Wang, W. Wei y Y. H. Sun, *Mater. Lett.*, 35 (2006) 516-518.

- [73] N. K. Mal, M. Fujiwara y Y. Tanaka, *Nature* 421 (2003) 350-353.
- [74] B. Muñoz, A. Rámila, J. Pérez-Pariente, I. Díaz y M. Vallet-Regí, *Chem. Mater.*, 15 (2003) 500-503.
- [75] A. Ramila, B. Muñoz, J. Pérez-Pariente y M. Vallet-Regí, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 26 (2003) 1199-1202.
- [76] R. Radu, C. Y. Lai, K. Jeftinija, E. W. Rowe, S. Jeftinija y V. S. Y. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 13216-13217.
- [77] S. W. Song, K. Hidajat y S. Kawi, *Langmuir* 21 (2005) 9568-9575.
- [78] F. Balas, M. Manzano, P. Horcajada y M. Vallet-Regí, *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (2006) 8116-8117.
- [79] Q. L. Tang, Y. Xu, D. Wu y Y. H. Sun, *Mater. Lett.*, 35 (2006) 474-476.
- [80] M. Vallet-Regí, F. Balas y D. Arcos, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46 (2007) 7548-7558.
- [81] N. G. Liu, Z. Chen, D. R. Dunphy, Y. B. Jiang, R. A. Assink y C. J. Brinker, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41 (2003) 1731-1734.
- [82] D. R. Radu, C. Y. Lai, J. W. Wiench, M. Pruski y V. S. Y. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 1640-1641.
- [83] T. Balaji, M. Sasidharan y H. Matsunaga, *Analyst* 130 (2005) 1162-1167.
- [84] W. Yantasee, G. E. Fryxell, M. M. Conner y Y. H. Lin, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 5 (2005) 1537-1540.
- [85] S. A. El-Safty, A. A. Ismail, H. Matsunaga y F. Mizukami, *Chem. Eur. J.*, 13 (2007) 9245-9255.
- [86] A. Wada, S. Tamaru, M. Ikeda y I. Hamachi, *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (2009) 5321- 5330.
- [87] M. E. McGovern, K. M. R. Kallury y M. Thompson, *Langmuir* 10 (1994) 3607-3614.
- [88] J. B. Brzoska, N. Shahidzadeh y F. Rondelez, *Nature* 360 (1992) 719-721.
- [89] J. D. Le Grange, J. L. Markham y C. R. Kurkjian, *Langmuir* 9 (1993) 1749-1753.
- [90] D. L. Angst y G. W. Simmons, *Langmuir* 7 (1991) 2236-2242.
- [91] J. P. Blitz, R. S. S. Murthy y D. E. Leyden, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 7141-7145.

- [92] P. Blitz, R. S. S. Murthy y D. E. Leyden, *J. Colloid Interf. Sci.*, 126 (1988) 387-392.
- [93] F. Babonneau, L. Leite y S. Fontlupt, *J. Mater. Chem.*, 9 (1999) 175-178.
- [94] J. A. Melero, G. D. Stucky, R. van Grieken y G. Morales, *J. Mater. Chem.*, 12 (2002) 1664-1670.
- [95] S. L. Burkett, S. D. Sims y S. Mann, *Chem. Commun.*, (1996) 1367-1368.
- [96] C. E. Fowler, S. L. Burkett y S. Mann, *Chem. Commun.*, (1997) 1769-1770.
- [97] S. Huh, J. W. Wiench, J. C. Yoo, M. Pruski y V. S. Y. Lin, *Chem. Mater.*, 15 (2003) 4247-4256.
- [98] D. J. Macquarrie, *Chem. Commun.*, (1996) 1961-1962.
- [99] A. Stein, B. J. Melde y R. C. Schroden, *Adv. Mater.*, 12 (2000) 1403-1419.
- [100] D. R. Radu, C. Y. Lai, J. G. Huang, X. Shu y V. S. Y. Lin, *Chem. Commun.*, (2005) 1264-1266.
- [101] Z.Y. Yuan, B.L. Su, *J. Mater. Chem.* 16, 2006, 663.
- [102] P. Diddams, *Inorganic Supports and Catalysts*, Ellis Horwood, New York, 1992.
- [103] J.Y. Ying, C.P. Mehnert, M.S. Wong, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 38, 1999, 56-77.
- [104] C. Groen, W. Zhu, S. Brouwer, S.J. Huynink, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez, *J. Am. Chem. Soc.* 129, 2007, 355-360.
- [105] A. Imhof, D.J. Pine, *Nature* 389 (30), 1997, 948.
- [106] C. Solans, J. Esquena, N. Azemar. *Current Opinion in Colloid and Interface Science* 8, 2003, 156-163.
- [107] S. Mane, A. Lecchi, M. Imperor-Clerc, V. Zholobenko, D. Durand, C. L. P. Oleira, J. Pedersen, *J. Phys. Chem. B* 2011, 115, 11318-11329.
- [108] S. Mane, A. Lecchi, M. Imperor-Clerc, V. Zholobenko, D. Durand, C. L. P. Oleira, J. Pedersen, *J. Phys. Chem. B* 2011, 115, 11330-11344.
- [109] V. L. Zholobenko, A.Y. Khodakov, M. Impéror-Clerc, D. Durand, I. Grillo; *Advances in Colloid and Interface Science* 142 (2008) 67-74.
- [110] J.F. Brown, P.Krajnc, N.R. Cameron, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 8565.
- [111] M.S. Silverstein, H.Tai, A. Sergienko, Y.Lumelsky, S. Pavlosky, *Polymer* 46

(2005) 6682.

[112] F. Carn, A. Collin, M.F. Achard, H. Deleuze, E. Sellier, M. Birot, R. Backov. J. Mater. Chem. 14 (2005) 255.

[113] C. Solans, J. Esquena, N. Azemar. Current Opinion in Colloid and Interface Science 8 (2003) 156–163.

[114] Sten, G.J.T, Tiddy, J.L Casci, M.W. Anderson, Micropor. Mesopor. Mater. 78,(2005) 255.

[115] T.Sten, G.J.T, Tiddy, J.L Casci, M.W. Anderson, Chem Commun. (2003) 2182.

[116] B;T.A. Ternes, Water Res. 32 (1998) 3245–3260.

[117] B. Halling-Sorensen, S. Nors Nielsen, P.F. Lanzky, F. Ingerslev, H.C. Holten Lutzhoft, S.E. Jorgensen, Chemosphere 36 (1998) 357–393.

[118] S. Weigel, J. Kuhlmann, H. Hühnerfuss, Sci. Total Environ. 295 (2002) 131–141.

[119] C. Nebot, S.W. Gibb, K.G. Boyd, Anal. Chim. Acta 598 (2007) 87–94.

[120] A.Ternes, Water Res. 32 (1998) 3245–3260.

[121] M. Farré, I. Ferrer, A. Ginebreda, M. Figueras, L. Olivella, L. Tirapu, M. Vilanova, D. Barceló, J. Chromatogr. A 938 (2001) 187–197.

[122] S. Öllers, H.P. Singer, P. Fässler, S.R. Müller, J. Chromatogr. A 911 (2001) 225.

[123] R. Andreozzi, M. Raffaele, P. Nicklas, Chemosphere 50 (2003) 1319–1330.

[124] P. Westerhoff, Y. Yoon, S. Snyder, E. Wert, Environ. Sci. Technol. 39 (2005) 6649–6663.

[125] S.S. Mahmoud, M.A. Hassan, F.H. El-Khatib, A.A. Obaidat, M. Sheikh-Salem, React. Kinet. Catal. Lett. 70 (2000) 119–124.

[126] F. Mendez-Arriagad, R.A. Torres-Palmaa, C. Petriera, S. Esplugas, J. Gimenez, C. Pulgarin, Water Res. 42 (2008) 4243–4248

[127] L.Ciríaco,C.Anjo,J.Correia,M.J.Pacheco,A.Lopes, Electrochim. Acta 54 (2009) 1464–1472.

[128] E.H. Kerns, L. Di, Drug-Like Properties: Concepts, Academic Press, 2008.

[129] T. X. Bui, H. Choi. Journal of Hazardous Materials 2009,168 , 602–608.

[130] M. Vallet-Regi, A. Ramila, R.P. del Real, J. Perez-Pariente, Chem. Mater. 13

- (2001) 308–311.
- [131] X. Zhi, H.Z. Qing, Q.L. Gao, B.Y. Ai, *Chem. Eng. Sci.* 61 (2006) 1027–1040.
- [132] M. Vallet-Regi, *Chem. Europ. J.* 12 (2006) 5934–5943.
- [133] K. Oh, R. Drumright, D.J. Siegwart, K. Matyjaszewski, *Prog. Polym. Sci.* 33 (2008) 448–477.
- [134] J. Varshosaz, *Expert Opin. Drug Deliv.* 4 (2007) 263–273.
- [135] M. Sokolsky-Papkov, K. Agashi, A. Olaye, K. Shakesheff, A.J. Domb, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 59 (2007) 187–206.
- [136] C. Barbe, J. Bartlett, L.G. Kong, K. Finnie, H.Q. Lin, M. Larkin, S. Calleja, A. Bush, G. Calleja, *Adv. Mater.* 16 (2004) 1959–1966.
- [137] M. Hartmann, *Chem. Mater.* 17 (2005) 4577–4593.
- [138] R. Mellaerts, R. Mols, J.A.G. Jammaer, C.A. Aerts, P. Annaert, J. Van Humbeeck, G. Van den Mooter, P. Augustijns, J.A. Martens, (2008). *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 69, 223–230.
- [139] P. Horcajada, A. Rámila, J. Pérez-Pariente, M. Vallet-Regí M., (2004). *Microporous Mesoporous Mater.* 68, 105–109.
- [140] Y. Zhang, Z. Zhi, T. Jiang, J. Zhang, Z. Wang, S. Wang, (2010). *J. Control. Release* 145, 257–263.
- [141] J. Riikonen, E. Mäkilä, J. Salonen, V.P. Lehto, (2009). *Langmuir* 25, 6137–6142.
- [142] J. Salonen, A.M. Kaukonen, J. Hirvonen, V.P. Lehto, (2008). *J. Pharm. Sci.* 97, 632–653.
- [143] C. Charnay, S. Bégu, C. Tourné-Péteilh, L. Nicole, D.A. Lerner, J.M. Devoisselle, (2004). *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 57, 533–540.
- [144] A.L. Doadrio, E.M.B. Sousa, J.C. Doadrio, J.P. Pariente, I. Izquierdo-Barba, M. Vallet-Regi, *J. Control Release* 97 (2004) 125–132.
- [145] M. Vallet-Regi, J.C. Doadrio, A.L. Doadrio, I. Izquierdo-Barba, J. Perez-Pariente, *Solid State Ionics* 172 (2004) 435–439.
- [146] S.W. Song, K. Hidajat, S. Kawi, *Langmuir* 21 (2005) 9568–9575.
- [147] J. Andersson, J. Rosenholm, S. Areva, M. Linden, *Chem. Mater.* 16 (2004) 4160–4167.
- [148] A. Kim, P. Bruinsma, Y. Chen, L. Wang, J. Liu, *Chem. Commun.* (1997), 161.

- [149] Z.D. Zhang, X. Yan, B.Z. Tian, C.Z. Yu, B. Tu, G.S. Zhu, S.L. Qiu, D.Y. Zhao, *Microporous Mesoporous Mater.* 2006, 90, 23.
- [150] P. Bahadur. *Current Science*, Vol 80, No. 8 (2001) 1002-1007.
- [151] J. Jansson. *J. Phys. Chem. B* (2004), 108, 82-92.
- [152] M.J. Santander-Ortega; *Science* 302 (2006) 522-529.
- [153] R.G. Laughli. *The Aqueous Phase Behavior of Surfactants*; Academic Press: London, U.K., 1994; p 22.
- [154] M. Barón, (2001). *Pure and Applied Chemistry*, 73(5): 845-895.
- [155] G.H. Brown, W.G. Shaw. (1957). *The mesomorphic state. Chemical reviews*, 57: 1049-1156.
- [156] G. Burducea. (2004). *Lyotropic liquid crystals I. Specific structures. Romanian Reports in Physics*, 56 (1): 66-86.
- [157] R. Pasquali. (1999). *Los cristales líquidos, el cuarto estado de la materia. Educación en Ciencias (Argentina)*, 3 (7): 55-64.
- [158] O. Lehman. (1889). *Über fließende Krystalle. Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 4: 462-472.
- [159] N. Israelachvili, D.J. Mitchell, B.W. Niham, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* (1976), 72, 1525.
- [160] N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, 2nd ed. J., Ed. Academic Press: New York, 1992.
- [161] R. Nagarajan. (2002). *Journal of the Chemicals Society, Faraday transactions 2*, (72): 1525-1568.
- [162] G. Burducea. (2004). *Romanian Reports in Physics*, 56 (1): 66-86.
- [163] F.B. Rosevear. (1954). *The Journal of American Oils Chemists Society*, 31: 628-639.
- [164] P.A. Windsor. *Chemical Reviews*, 68: 1-40.
- [165] S. Friberg. (1971). *Journal of colloid and interface Science*, 37 (2): 291-295.
- [166] K. Klein. (2002). *Cosmetics and Toiletries*, 117 (5), 30-34.
- [167] G.M. Eccleston. (1990). *Journal of the Society of Cosmetics Chemists*, 41: 1-22.

- [168] U.S. Schwarz, G. Gompper. (1999). *Physical Review E*, 59 (5): 5528-5541.
- [169] S.T. Hyde. (1996). *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, pp 299-332.
- [170] S.B. Rizwan a, Y.D. Dong, B.J. Boyd, T. Rades, S. Hook. *Micron* 38 (2007) 478–485.
- [171] V. Luzzati, H. Mustacchi, A. Skoulios. (1958). *Discussion of Faraday Society*, 25: 43-50.
- [172] J.M. Seddon, R.H. Templer, (1995), *Polymorphism of Lipid Water Systems*, capítulo 3 de *Handbook of Biological Physics*, volumen 1, Elsevier science, B,V, pp 98-160,
- [173] L.E. Scriven, *Nature* 263:123-125.
- [174] W.C. Griffin, *J. Soc. Cosmet. Chem.* 1(1949), 311.
- [175] R.Pal, *Colloid Polym. Sci.* 277 (1999) 583-588.
- [176] P.A.Reynolds, E.P. Gilbert, J.W. White, *J. Phys.Chem. B* 104 (2000) 7012.
- [177] J.M.Williams, *Langmuir* 7 (1991) 1370.
- [178] G. Ebert, G. Platz, H.Rehage, *Ber.Bunsen-Ges.* 92(1988)1158.
- [179] V.G. Babak, M.J. Stébé, *J. Dispersion Sci. Technol.* 23 (2002) 1-22.
- [180] F. Sebba, *Foams and biliquid foams*, Wiley, New York, 1987.
- [181] O. Sonnevile-Aubrun, V.Bergeron, T. Gulik-Krzywicki, B.Joensson, H. Wennerstrom, P. Lindner, B. Cabane, *Langmuir* 16 (2000) 1566.
- [182] T.D. Dimitrova, F. Leal-Calderon, *Langmuir* 17 (2001) 3235.
- [183] G. L Lye, D.C Stuckey, *Colloids Surf., A* 131 (1998) 1191.
- [184] R. Pal, *Food Hydrocolloids* 20 (2006) 997-1005.
- [185] G.E.P. Box, W.G. Hunter, J.S. Hunter *Estadística para experimentadores*. Ed. Reverté S.A. Barcelona 1989.
- [186] A. Szegedi, M. Popova I. Goshev, J. Mihaly, *Journal of Solid State Chemistry* 184 (2011) 1201–1207.
- [187] W. Gang, N. Amy, A. Blair, K. Denton, Z. Tao, A. Tewodros, *Journal of Solid State Chemistry* 182 (2009) 1649–1660.
- [188] T. X. Bui, H. Choi. *Journal of Hazardous Materials* (2009), 168, 602-608.

- [189] V. Pávlov in Física del Estado Sólido, ed. Bibfismat, 1st edn., 1985.
- [190] V. Meynen. Microporous and Mesoporous Materials 125 (2009) 170–223.
- [191] A. Paschalis, U. Olsson, B. Lindman; Langmuir (1998), 14, 2627-2638.
- [192] P. Atkins y J. Padua, Physical Chemistry, Oxford University Press, 7th edn., 2002.
- [193] K. Unger, Angew. Chem. Int. Ed., 11 (1972) 267-278.
- [194] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol y T. Siemieniewska, Pure Appl. Chem., 57 (1985) 603-619.
- [195] M. Kruk, M. Jaroniec y A. Sayari, Langmuir, 13 (1997) 6267-6273.
- [196] S. Brunauer, P. H. Emmett y E. Teller, , J.Chem. Soc. Chem., 60 (1938) 309-319.
- [197] E. P. Barrer, L. G. Joiyner y P. P. Halenda, J. Am. Chem. Soc., 73 (1953) 373-380.
- [198] C. J. Keattch y D. Dollimore in An Introduction of Thermogravimetry, ed. Heyden, 2nd edn., 1975.
- [199] K. Flodstrom, V. Alfredsson, Micropor. Mesopor. Mater. 59 (2003) 167–176.
- [200] K. Flodstrom, H. Wennerstrom, V. Alfredsson, Langmuir 20 (2004) 680–688.
- [201] M.C. Chao, C.H. Chang, H.P. Lin, C.Y. Tang, C.Y. Lin, J. Mater. Sci. 44 (2009) 6453–6462.
- [202] L. Sierra, S. Valange, J. Barrault, J.-L. Guth, Micropor. Mesopor. Mater. 113 (2008) 352–361.
- [203] K. Kosuge, T. Sato, N. Kikukawa, M.Takemori, Chem. Mater. 16 (2004) 899–905.
- [204] D. Pan, L. Tan, K. Qian, L. Zhou, Y. Fan, C. Yu, X. Bao, Materials Letters 64 (2010) 1543–1545.
- [205] J. Kim, G. D. Stucky, Chem. Commun (2000) 1159–1160.
- [206] E. Santamaria, M. Cortes, A. Maestro, M. Porras, J.M. Gutierrez, C. Gonzalez, Chem Lett, 41 (2012) 1041-1043.
- [207] J. Shah, S. Kim, T. J. Pinnavaia, Chem. Commun., (2004) 572–573.
- [208] G. Schulz-Ekloff, Rathousky, A. Zukal, Microporous and Mesoporous Materials, 27 (1999) 273-285.

- [209] F. Michaux, M.J. Stébe, J.L. Blin, *Microporous and mesoporous materials* 151 (2012) 201–210.
- [210] V. N. Romannikov, M. S. Melgunov, A. N. Shmakov, M. E. Malyshev, A. N. Vodennikov, V. B. Fenelonov, *Russian Chemical Bulletin, International Edition*, 57 (2008) 29–35.
- [211] S. Ruthstein, J. Schmidt, E. Kesselman, Y. Telmon, D. Goldfarb, *J. Am. Chem. Soc.* (2006), 128, 3366–3374.
- [212] T. Benamor, L. Vidal, B. Lebeau, C. Marichal, *Microporous and Mesoporous Materials* 153 (2012) 100–114.
- [213] G. Wanka, H. Hoffmann, W. Ulbricht, *Macromolecules* 27 (1994) 4145–4159.
- [214] S. Hitz, R. Prins, *J. Catal.* 168 (1997) 194–206.
- [215] T. Linssen, K. Cassiers, P. Cool, E.F. Vansant, *Adv. Colloid Interface Sci.* 103 (2003) 121–147.
- [216] W.A. Gomes Jr., L.A.M. Cardoso, A.R.E. Gonzaga, L.G. Aguiar, H.M.C. Andrade, *Mater. Chem. Phys.* 93 (2005) 133–137.
- [217] M. Kruk, M. Jaroniec, C.H. Ko, R. Ryoo, *Chem. Mater.* 12 (2000) 1961–1968.
- [218] S. Kawi, M.W. Lai, *Chem. Commun.* (1998) 1407–1408.
- [219] Z. Huang, L. Huang, S.C. Shen, C.C. Poh, K. Hidajat, S. Kawi, *Micropor. Mesopor. Mater.* 80 (2005) 157–163.
- [220] A. Hozumi, H. Sugimura, K. Hiraku, T. Kameyama, O. Takai, *Chem. Mater.* 12 (2000) 3842–3847.
- [221] J. Kecht, T. Bein, *Micropor. Mesopor. Mater.* 116 (2008) 123–130.
- [222] L. Xiao, J. Li, H. Jin, R. Xu, *Micropor. Mesopor. Mater.* 96 (2006) 413–418.
- [223] Z. Huang, L. Xu, J.-H. Li, S. Kawi, A.H. Goh, *Sep. Purif. Technol.* 77 (2011) 112–119.
- [224] S. Jabariyan, M. A. Zanjanchi, *Ultrasonics Sonochemistry* 19 (2012) 1087–1093.
- [225] S. Y Park, M. Barton, P. Pendleton, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 385 (2011) 256–261.
- [226] M. Kruk, M. Jaroniec, J.M. Kim, R. Ryoo, *Langmuir* 15 (1999) 5279–5284.
- [227] C. Z. Yu, J. Fan, B. Z. Tian, D. Y. Zhao, G. D. Stucky, *Adv. Mater.* 14 (2002)

1742.

[228] H.F. Yang, Q.H. Shi, B.Z. Tian, S.H. Xie, F.Q. Zhang, Y. Yan, B. Tu, D.Y. Zhao, *Chem. Mater.* 15 (2003) 536.

[229] D.Y. Zhao, P.D. Yang, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Chem. Mater.* 11 (1999) 1174.

[230] G.B Alexander, *J. Am. Chem. Soc.* (1953) 2887–2888.

[231] A. Yoshida , *The colloidal chemical of silica*, advance in chemistry series 234, oxford university press, oxford, (1994), pp 51-62.

[232] M. Tsai, *Materials Science and Engineering B106* (2004) 52-55.

[233] Z.Y. Yuan, B.L. Su. *J. Mater. Chem.* 16, (2006), 663.

[234] Z.Y. Yuan, T.Z. Ren, A. Vantomme, B.L. Su, *Chem. Mater.* 16, (2004), 5096–5106.

[235] A. Imhof, D.J. Pine, *Chem. Eng. Technol.* 21, (1998), 8, 682-685

[236] B. P. Binks. *Adv. Mater.* 14, (2002), 1824-1827.

[237] C. Oh, S. C. Chung, S. I. Shin, Y. C.Kim, S. S. Im, *J. Colloids Interface Sci.* 254, (2002), 79-86.

[238] C. Zhao, E. Danish, N.R. Cameron, R. Katak. *J. Mater. Chem.* 17, (2007), 2446

[239] S. Zhang, J.Chen, *Polymer* 48, (2007), 3021-3025.

[240] J. L. Blin, J. Grignard, K. Zimmy, M.J Stébé. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 308, (2007), 71.

[241] A. Firouzi, D.Kumar, L.M. Bull, T.Beiser, P. Sieger, Q. Huo, S.S. Walker, J.A. Zasadzinski, C. Glinka, G. D. Stucky, *Science* 267, (1995), 1138-1143.

[242] Y.S. Lee, D. Sujardi, J.F. Rathman, *Langmuir* 12, (1996), 6202-6010.

[243] E. M. Johansson, M. A. Ballem, J. M. Córdoba, M. Oden, *Langmuir*, (2011), 27, 4994–4999.

[244] N. Du, M.J. Stébé, R. Bleta, J.L. Blin. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 357, (2010), 116-127.

[245] J.L. Blin, R.Bleta, J.Ghanbaja, M.J.Stébé. *Microporous and mesoporous materials* 94, (2006), 74-80.

[246] C. Rodriguez-Abreu, G. Roman, H, Kunieda. *Langmuir* (2004), 20, 5235-5240.

- [247] M. Manzano, V. Aina, C.O. Aréan, F. Balas, V. Cauda, M. Colilla, M.R. Delgado, M. Vallet Regí, *Chemical Engineering Journal* (2008) 30_37.
- [248] S. X. Wang, Y. Zhou, W. Guan, B. Ding, *Nanoscale Res. Lett.* 3 (2008) 289–294.
- [249] Y.J. Yang, X. Tao, Q. Hou, J.-F. Chen, *Acta Biomater.* 5 (2009) 3488–3496.
- [250] R.S. Langer, N.A. Peppas; *Biomaterials*, Volume 2, Issue 4, October 1981, Pages 201.
- [251] Fengyu Qu, Huiming Lin, Xiang Wu, Xiaofeng Li, Shilun Qiu, Guangshan Zhu, *Solid State Sciences* 12 (2010) 851–856.
- [252] K.M. Gallagher, O.I. Corrigan, *J. Contr. Release* 69 (2000) pp. 261-272.
- [253] C. Wang, D. Chen, X. Jiao *Sci. Technol. Adv. Mater.* 10 (2009) 023001 (11pp).
- [254] E.C. Anders, *Current Opinion in Colloid and Interface Science* 8 (2003) 145–155 .
- [255] K. Zimmy, J.L. Blin, M.J Stébé, *J. Phys. Chem*, (2009), 113, 11285-11293.
- [256] X. Pang, F. Tang, *Microporous and mesoporous materials*, 85 (2005), 1-6.

7. GLOSARIO

ABREVIACIONES

P84: Pluronic P84

P123: Pluronic P123

B700: Brij 700

B35: Brij 35

CMC: Concentración crítica micelar

v: volumen cadena hidrofóbica

l: longitud cadena hidrofóbica

a_0 : superficie efectiva

l_c : longitud total cadena tensioactivo

g: parámetro empaquetamiento crítico

N: Cantidad de cadenas hidrocarbonadas

O/W: Aceite en agua

W/O: Agua en aceite

W/O/W: agua/aceite/agua

O/W/O: aceite/agua/aceite

HLB: Balance hidrofílico-hidrofóbico

DEE: Diseño estadístico de experimentos

RMN: Espectroscopía Raman

SEM: Microscopio electrónico de barrido

TEM: Microscopio electrónico de transmisión

EO: Óxidos de etileno

PO: Óxidos de propileno

LCT: Plantilla de cristal líquido

CSA: Agregación auto-cooperativa

CTAB: hexadeciltrimetilamonio

TEOS: Tetraetilortosilicato

TMOS: Tetrametilortosilicato

SAXS: Difracción de rayos X a ángulo bajo

SANS: Difracción de neutrones a ángulo bajo

BET: Brunauer-Emmet-Teller

BJH: Barner-Joyner-Halenda

FTIR: Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier

APTES: 3-(aminopropyl)ethoxisilano

DMF: Dimetilformaldehido

DMA: Dimetilacetamida

IBU: Ibuprofeno

UV-Vis: Ultravioleta-visible

8. ANEXO I: Materiales mesoporosos

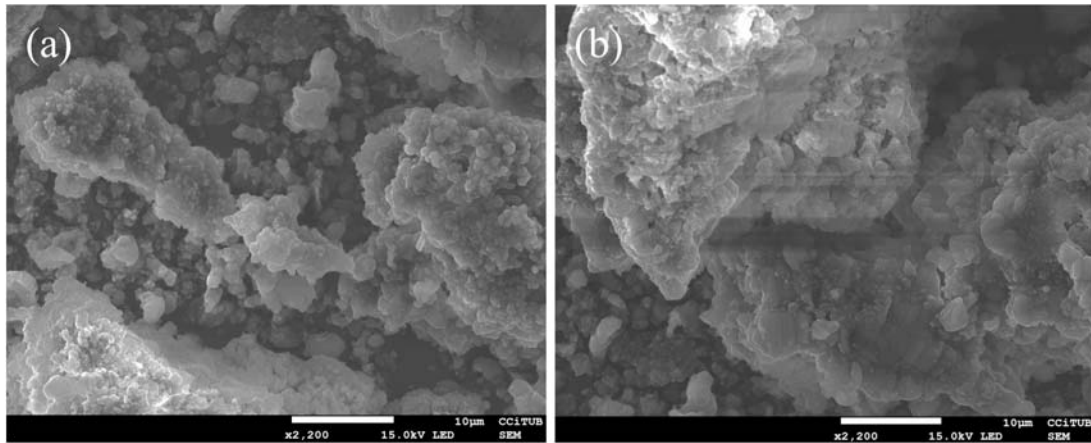


Figura I. 1. Imágenes de SEM para los materiales sintetizados con el tensioactivo P84 para los experimentos (a) SS1 y (b) SS4.

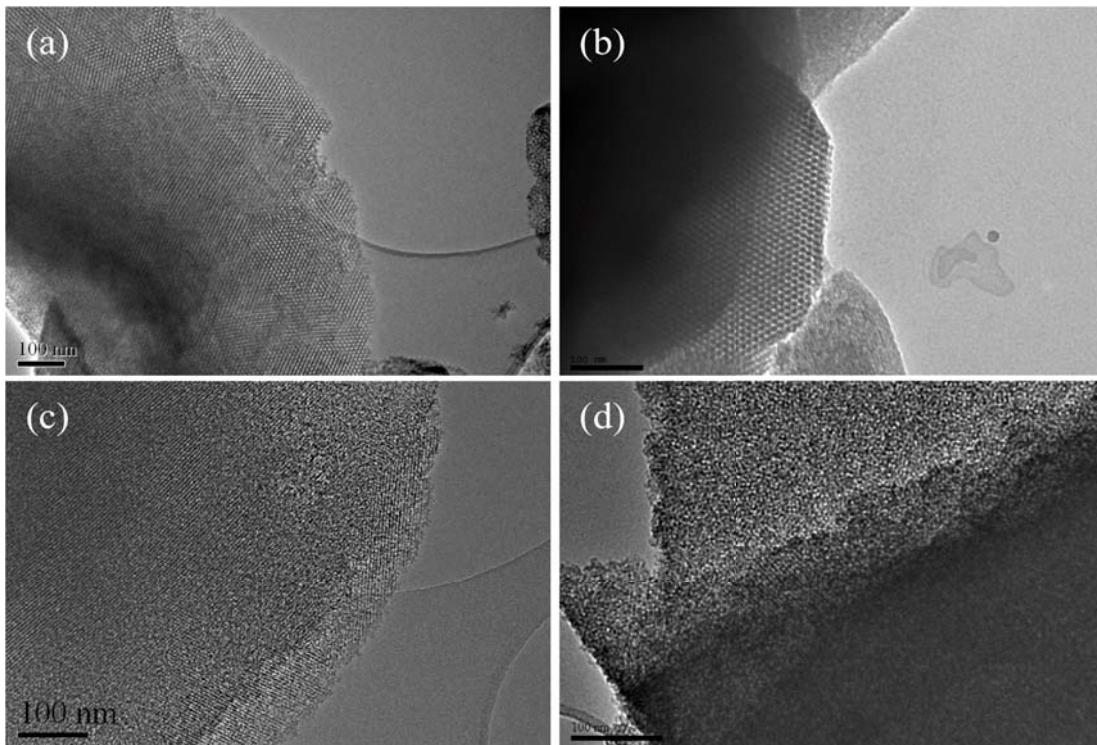


Figura I. 2. Imágenes de TEM para los materiales sintetizados con el tensioactivo P123 para los experimentos (a) SS1, (b) SS2, (c) SS3 y (d) SS4.

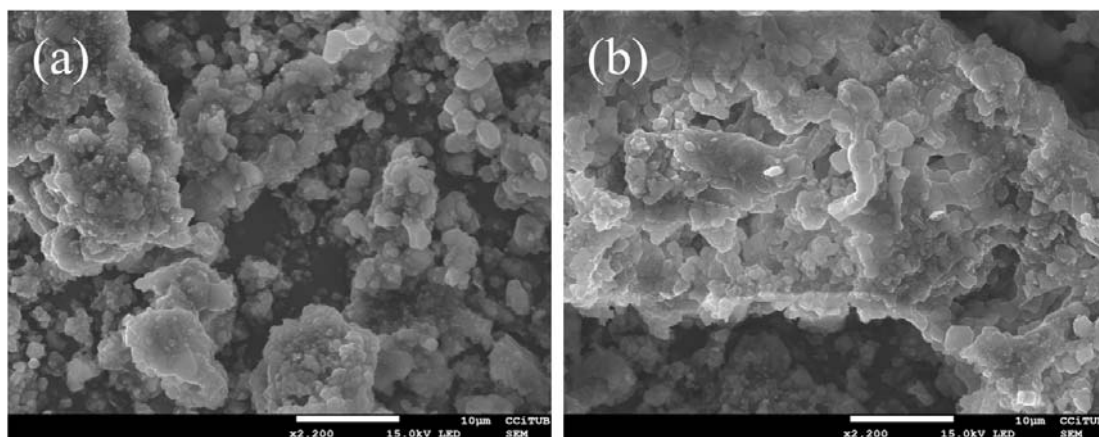


Figura I. 3. Imágenes de SEM para los materiales sintetizados con el tensioactivo P123 para los experimentos (a) SS1 y (b) SS4.

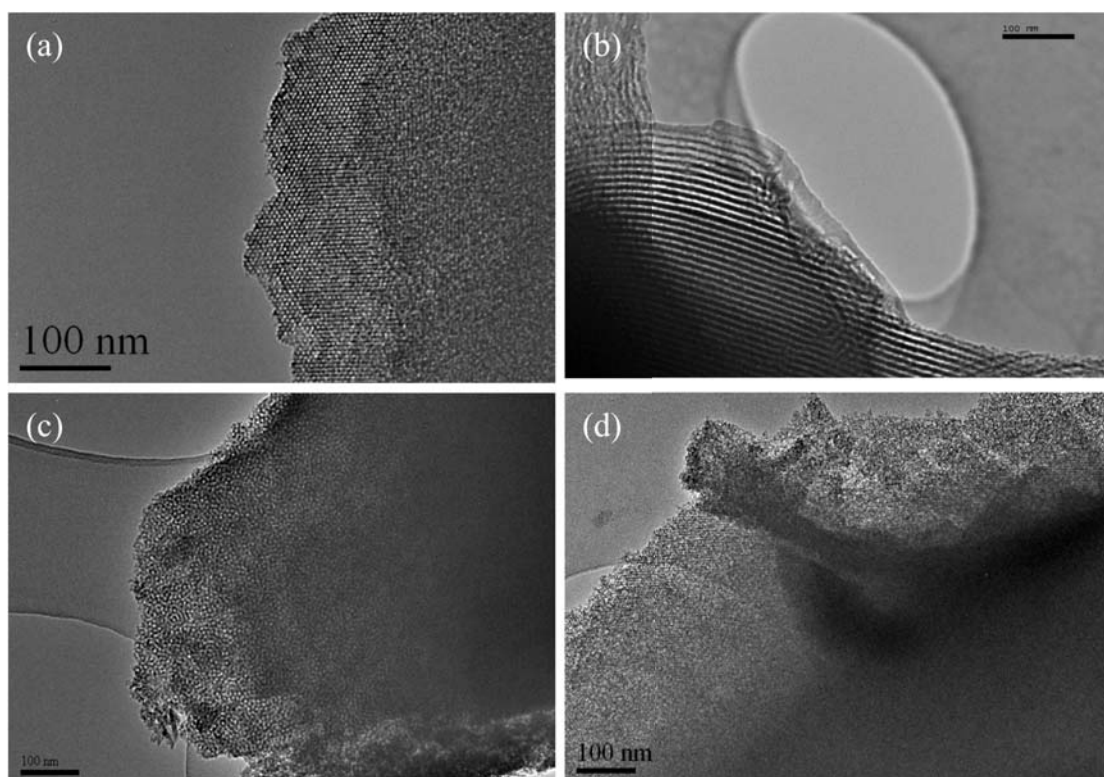


Figura I. 4. Imágenes de TEM para los materiales sintetizados con el tensioactivo B700 para los experimentos (a) SS1, (b) SS2, (c) SS3 y (d) SS4.

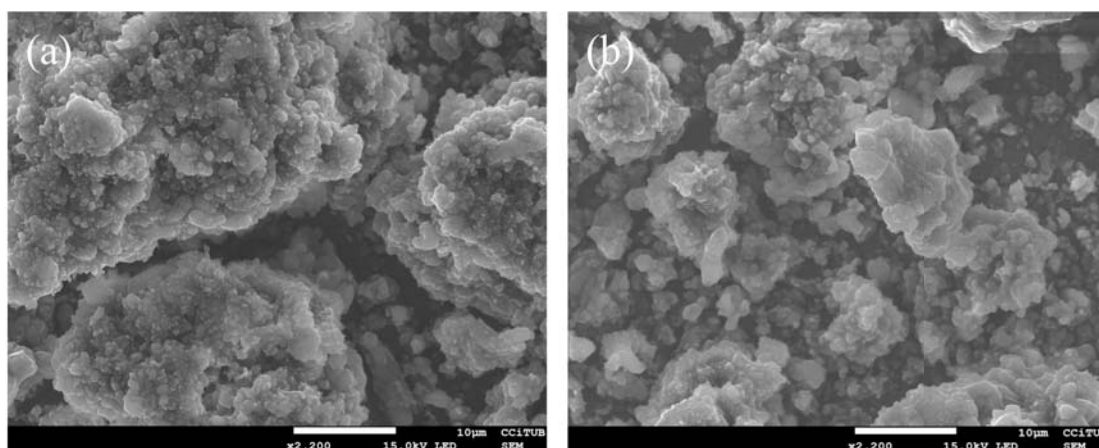


Figura I. 5. Imágenes de SEM para los materiales sintetizados con el tensioactivo B700 para los experimentos (a) SS1 y (b) SS4.

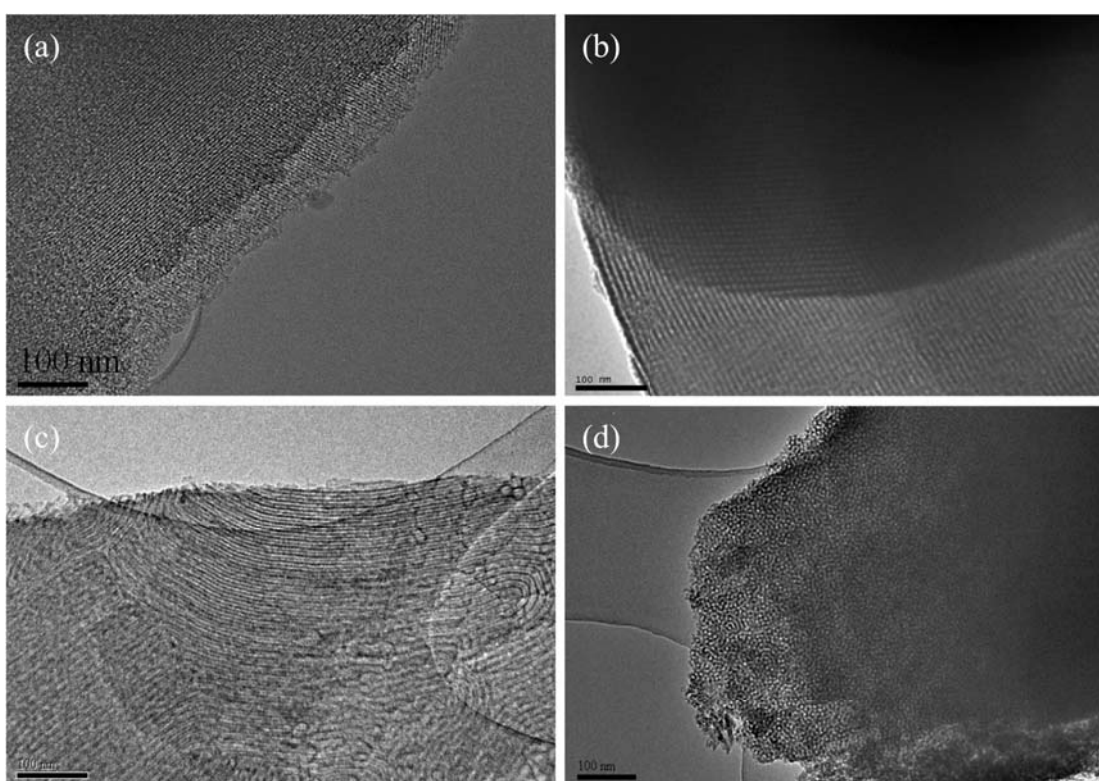


Figura I. 6. Imágenes de TEM para los materiales sintetizados con el tensioactivo B35 para los experimentos (a) SS1, (b) SS2, (c) SS3 y (d) SS4.

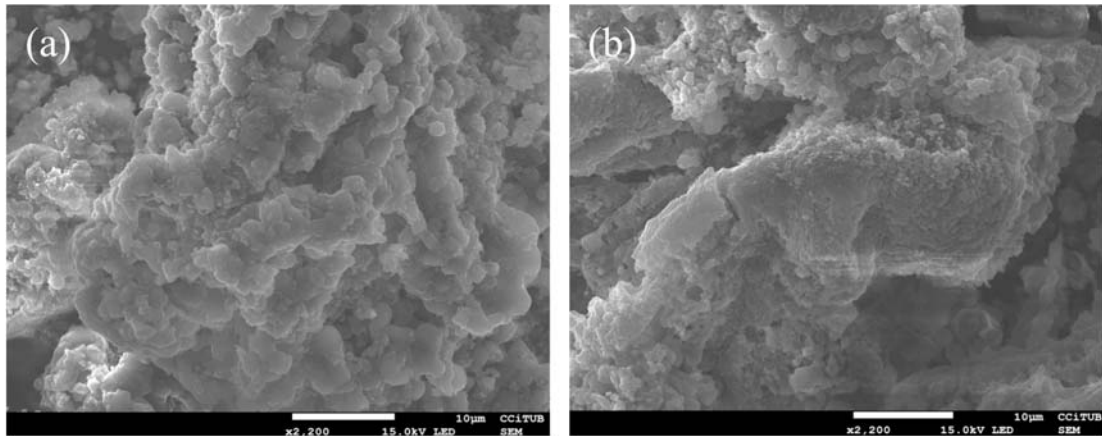


Figura I. 7. Imágenes de SEM para los materiales sintetizados con el tensioactivo B35 para los experimentos (a) SS1 y (b) SS4.

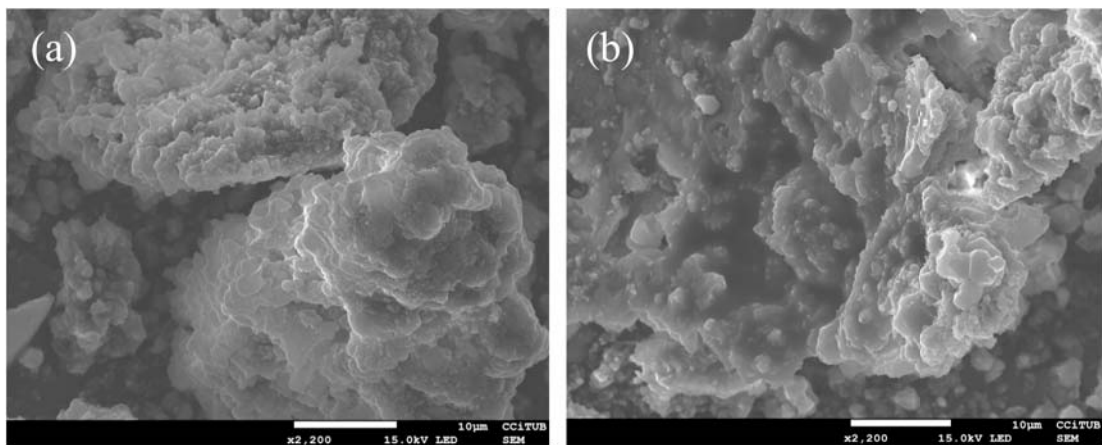


Figura I. 8. Imágenes de SEM para los materiales sintetizados con el tensioactivo P84 para los experimentos (a) SS5 y (b) SS8.

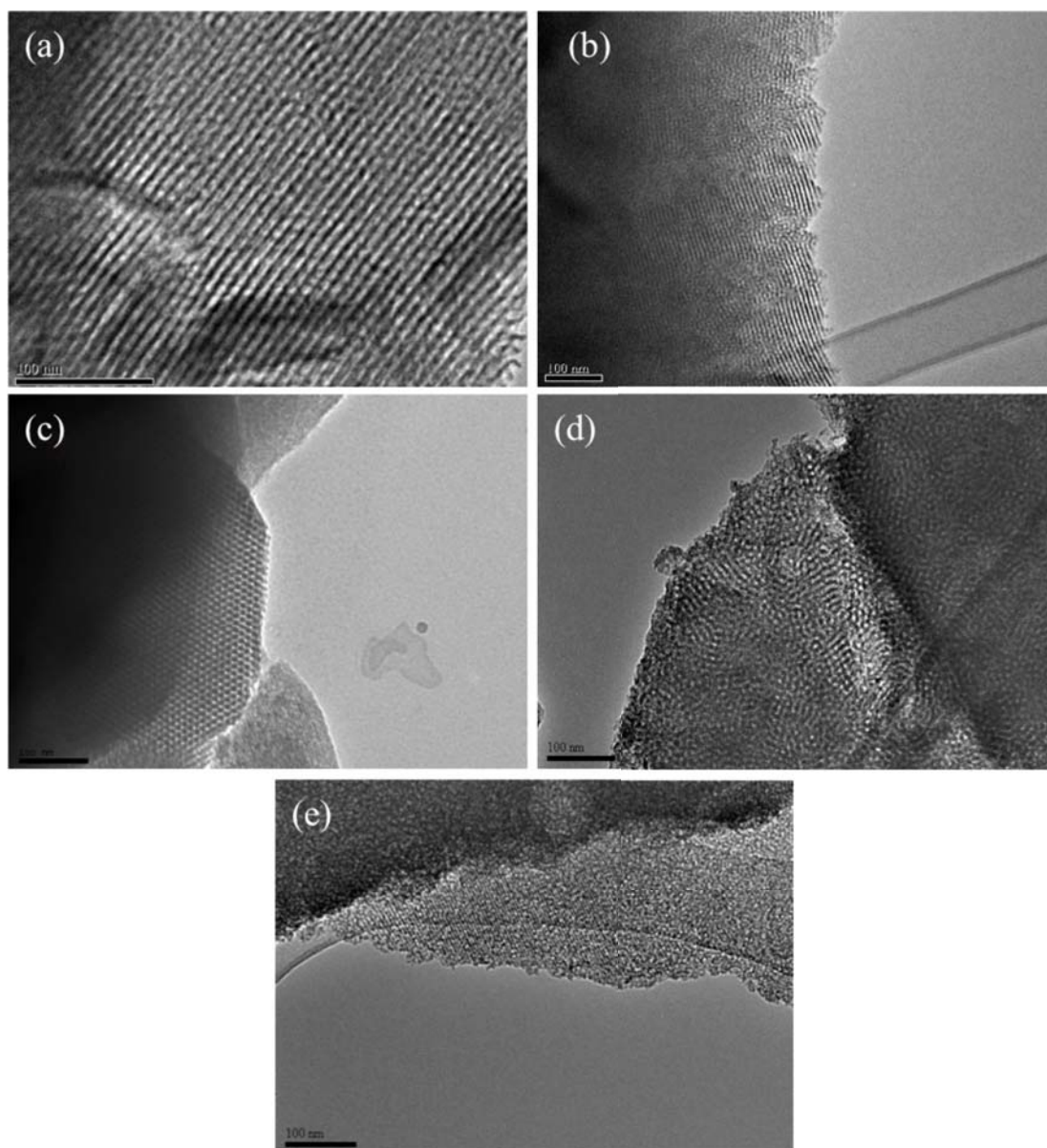


Figura I. 9. Imágenes de TEM para los materiales obtenidos con el tensioactivo P123 para los experimentos (a) SS5, (b) SS2,, (d) SS7 y (e) SS8.

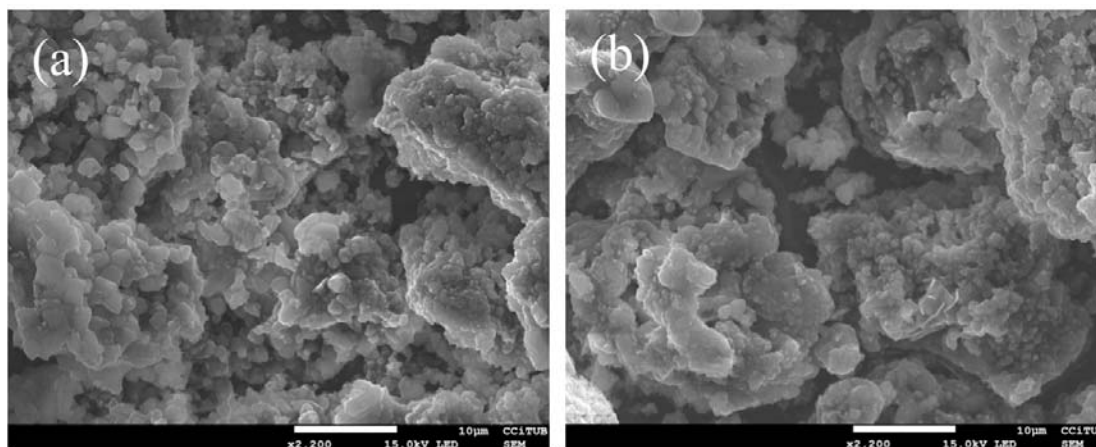


Figura I. 10. Imágenes de SEM para los materiales obtenidos con el tensioactivo P123 para los experimentos (a) SS5, y (b) SS8.

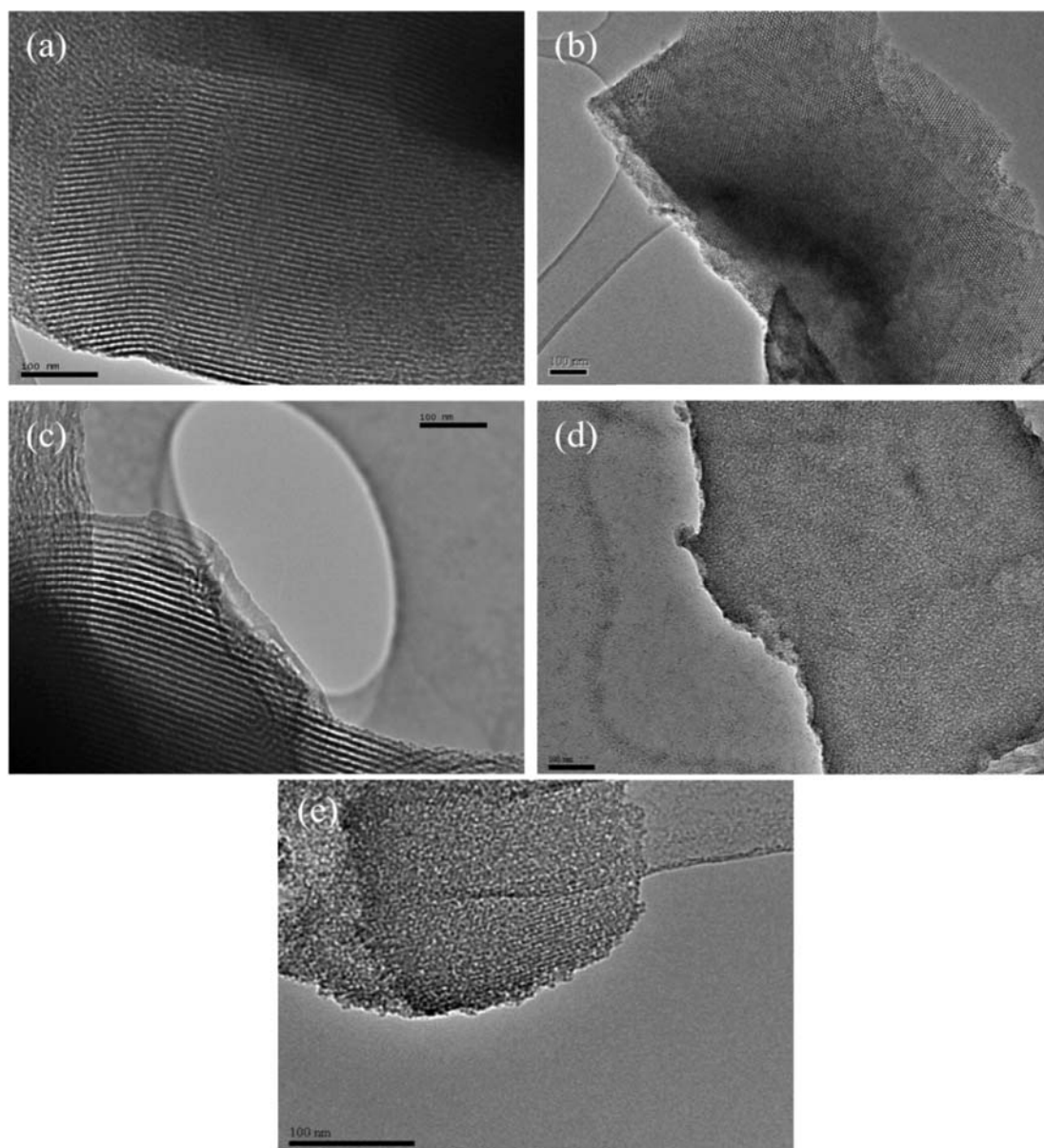


Figura I. 11. Imágenes de TEM para los materiales obtenidos con el tensioactivo B700 para los experimentos (a) SS5, (b) SS6, (d) SS7, y (e) SS8.

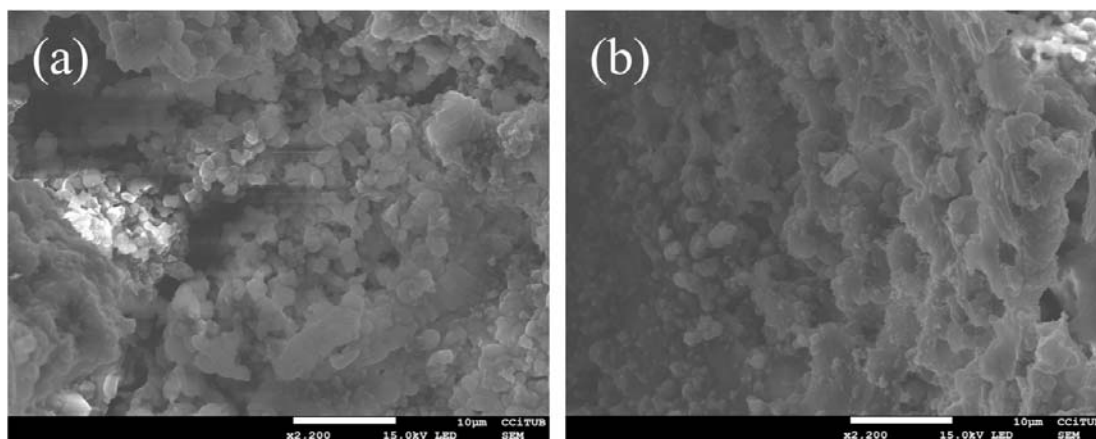


Figura I. 12. Imágenes de SEM para los materiales obtenidos con el tensioactivo B700 para los experimentos (a) SS5, y (b) SS8.

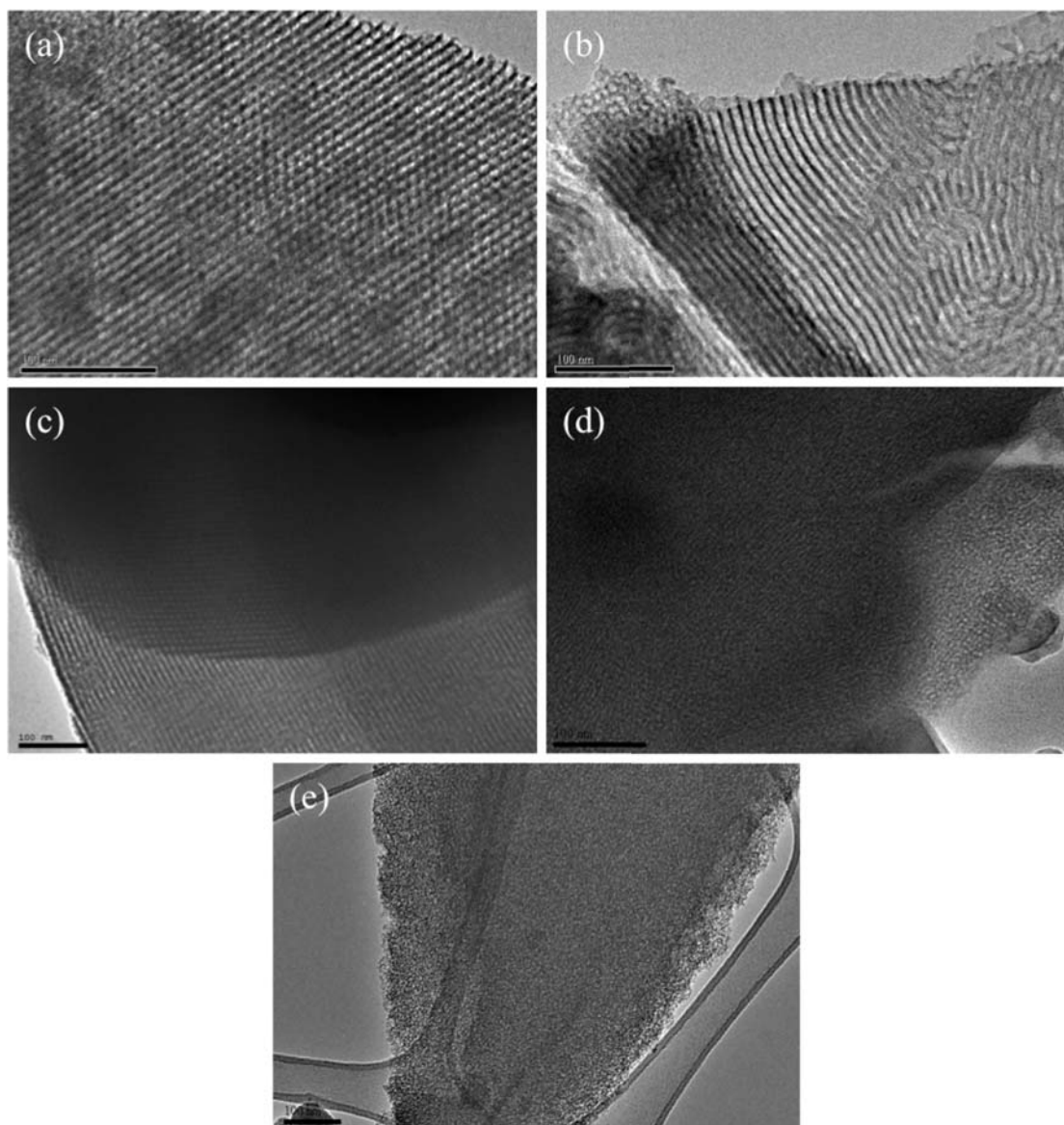


Figura I. 13. Imágenes de TEM para los materiales obtenidos con el tensioactivo B35 para los experimentos (a) SS5, (b) SS2, (c) SS6, (d) SS7 y (e) SS8.

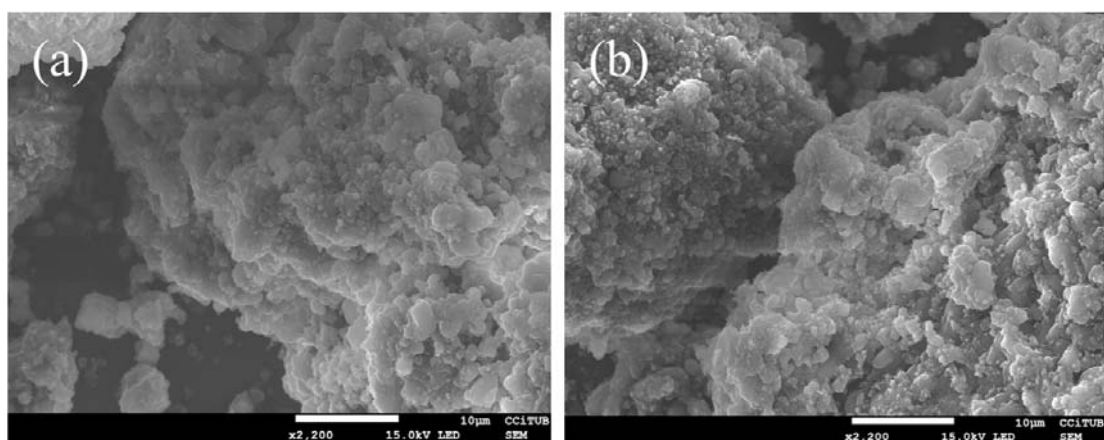


Figura I. 14. Imágenes de SEM para los materiales obtenidos con el tensioactivo B35 para los experimentos (a) SS5 y (b) SS8.

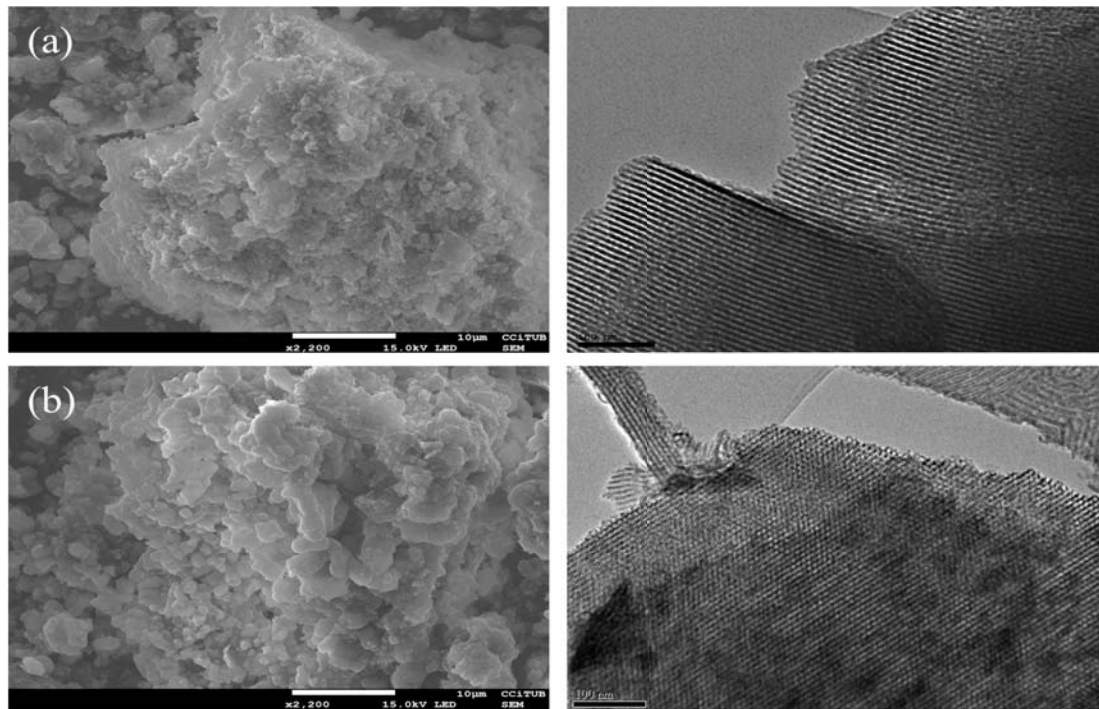


Figura I. 15. Imágenes de SEM y TEM para los materiales obtenidos con el tensioactivo P84 para los experimentos (a) SS9, (b) SS12.

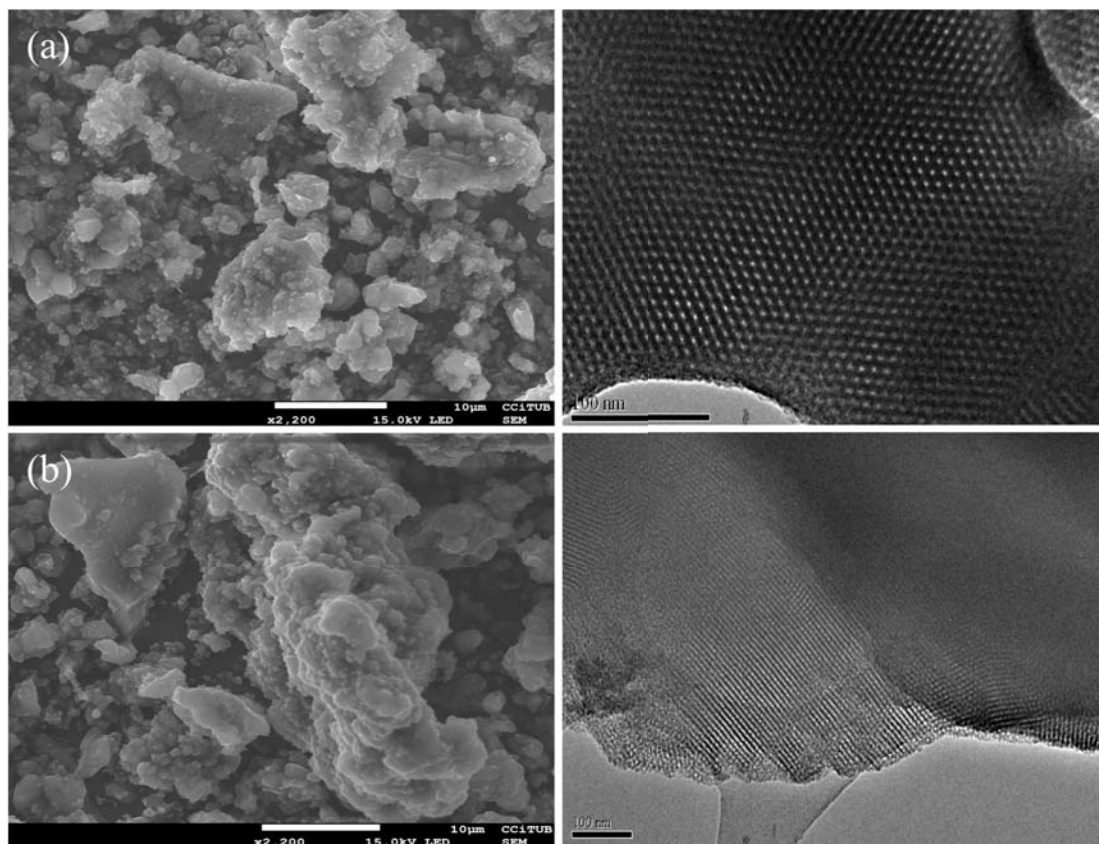


Figura I. 16. Imágenes de SEM y TEM para los materiales obtenidos con el tensioactivo P123 para los experimentos (a) SS9, (b) SS12.

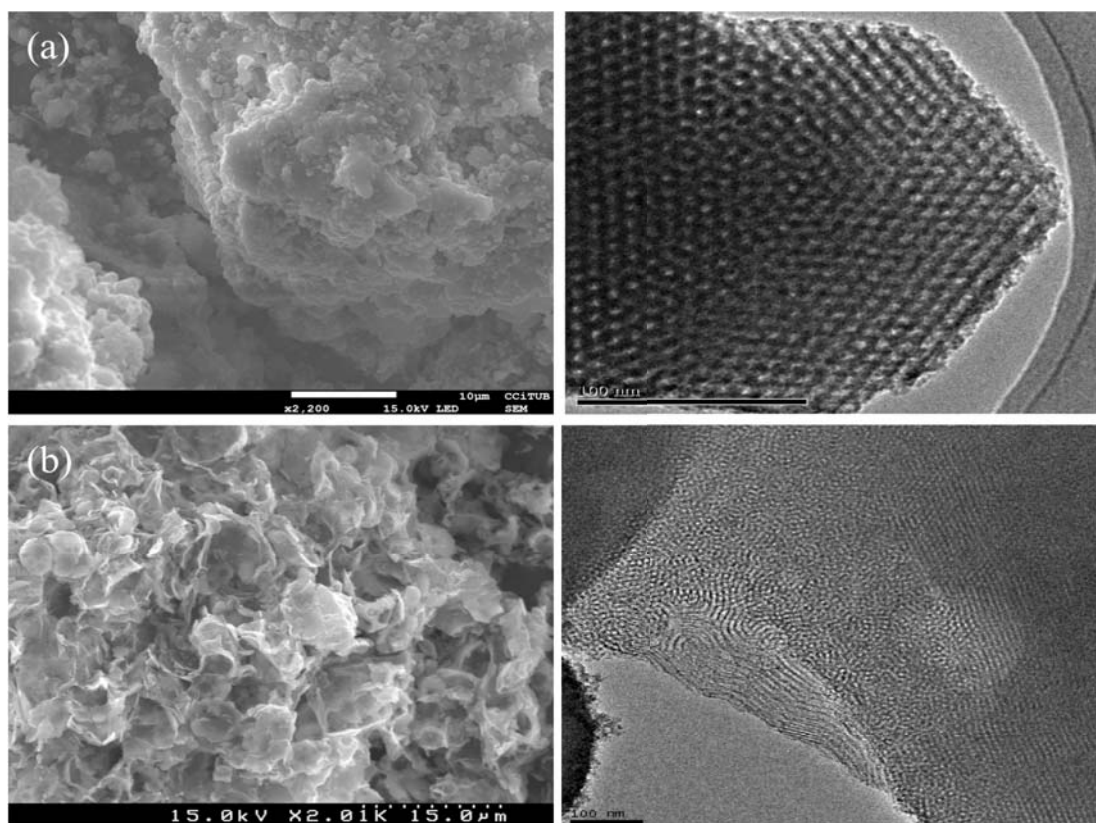


Figura I. 17. Imágenes de SEM y TEM para los materiales obtenidos con el tensioactivo B700 para los experimentos (a) SS9, (b) SS12.

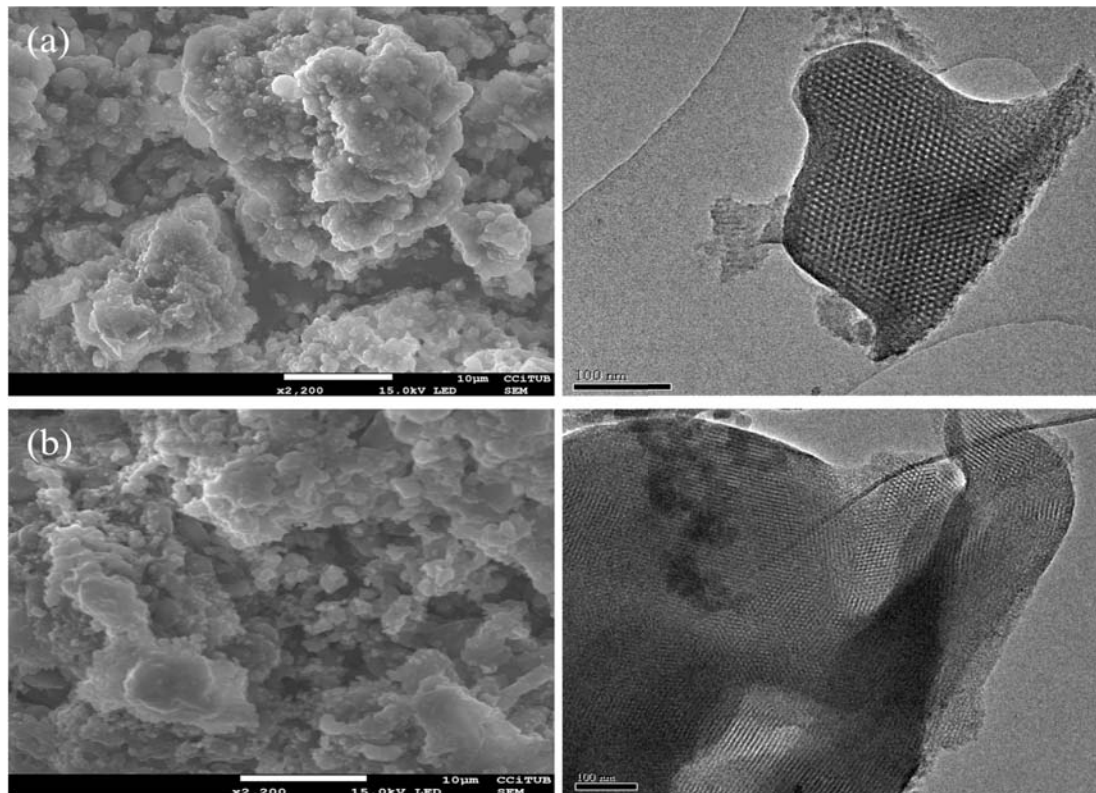


Figura I. 18. Imágenes de SEM y TEM para los materiales obtenidos con el tensioactivo B35 para los experimentos (a) SS9, (b) SS12.

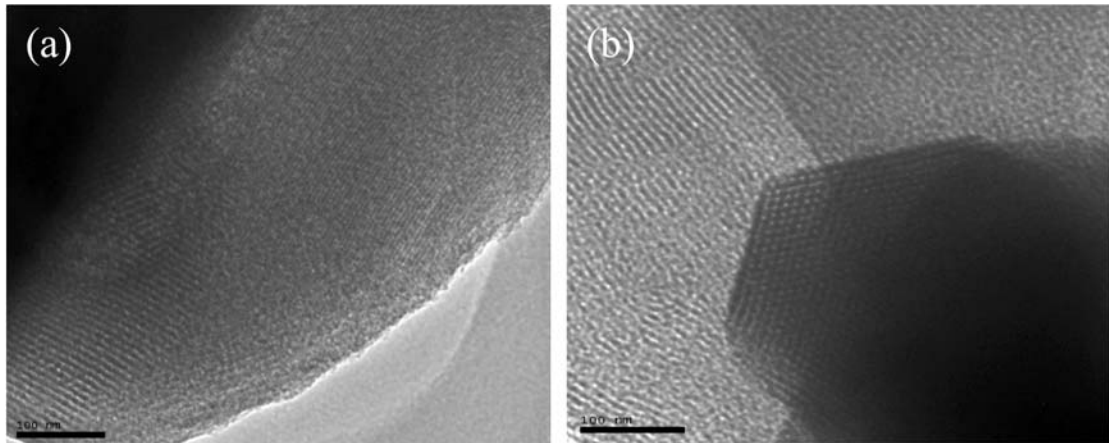


Figura I. 19. Imágenes de TEM para los materiales obtenidos con el tensioactivo P84 para los experimentos (a) SS13, (b) SS16.

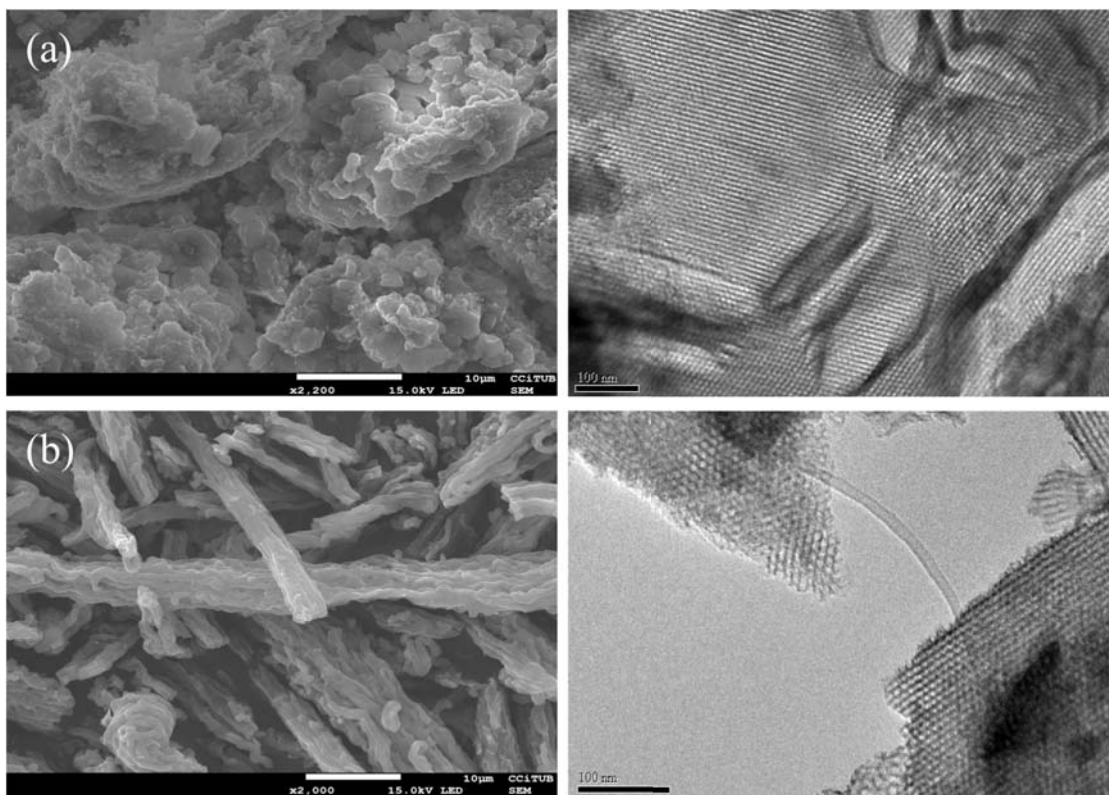


Figura I. 20. Imágenes de SEM y TEM para los materiales sintetizados con el tensioactivo P123 para los experimentos (a) SS13, (b) SS16.

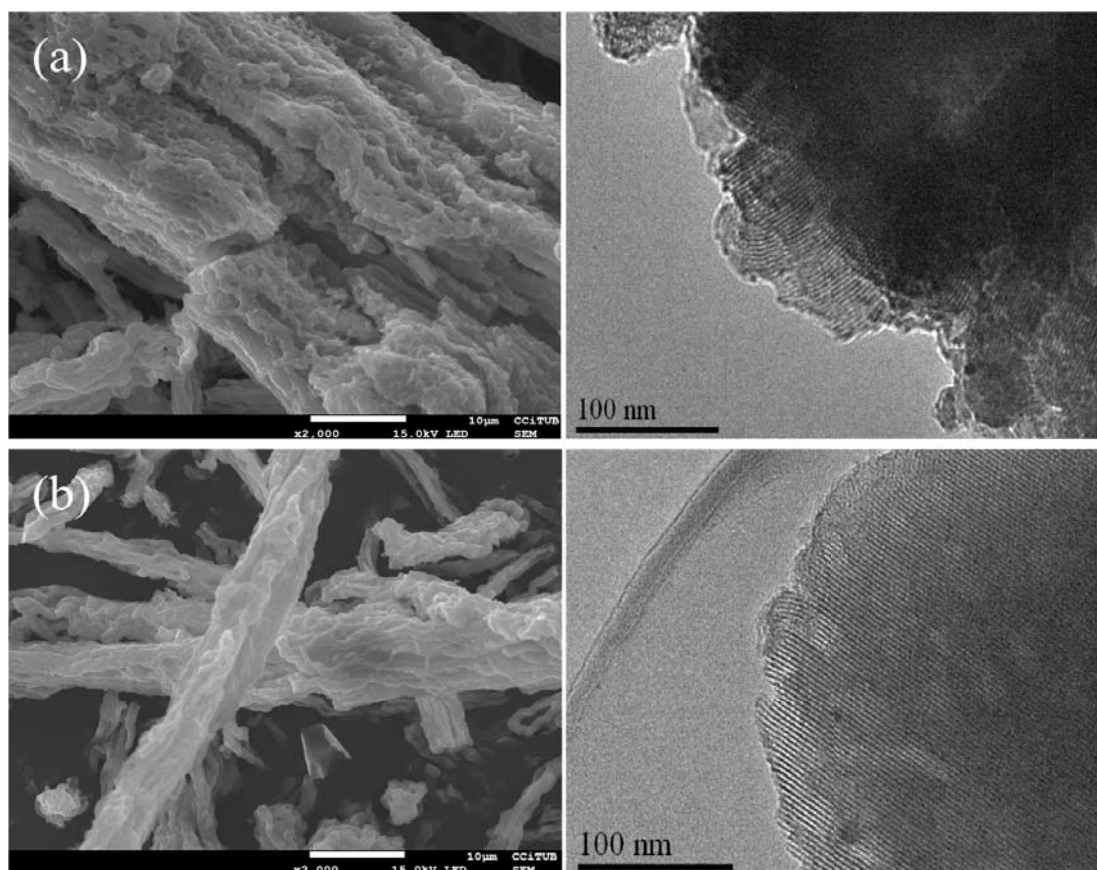


Figura I. 21. Imágenes de SEM y TEM para los materiales sintetizados con el tensioactivo B700 para los experimentos (a) SS13, (b) SS16.

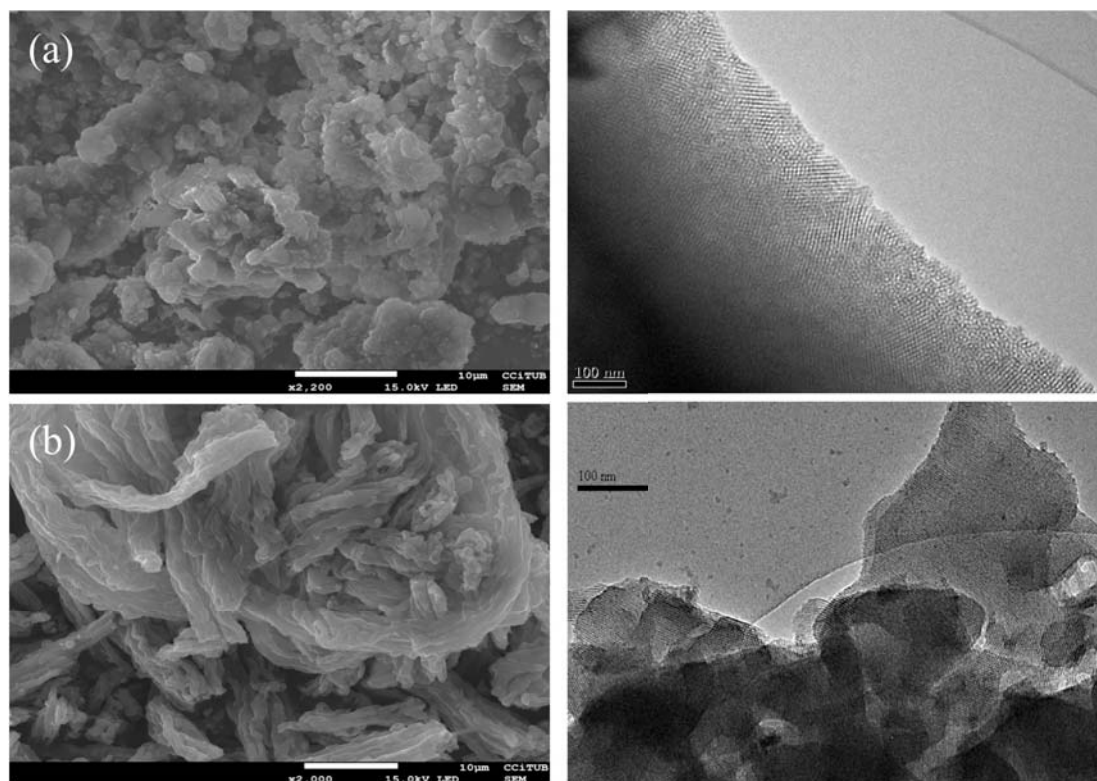


Figura I. 22. Imágenes de SEM y TEM para los materiales obtenidos con el tensioactivo B35 para los experimentos (a) SS13, (b) SS16.

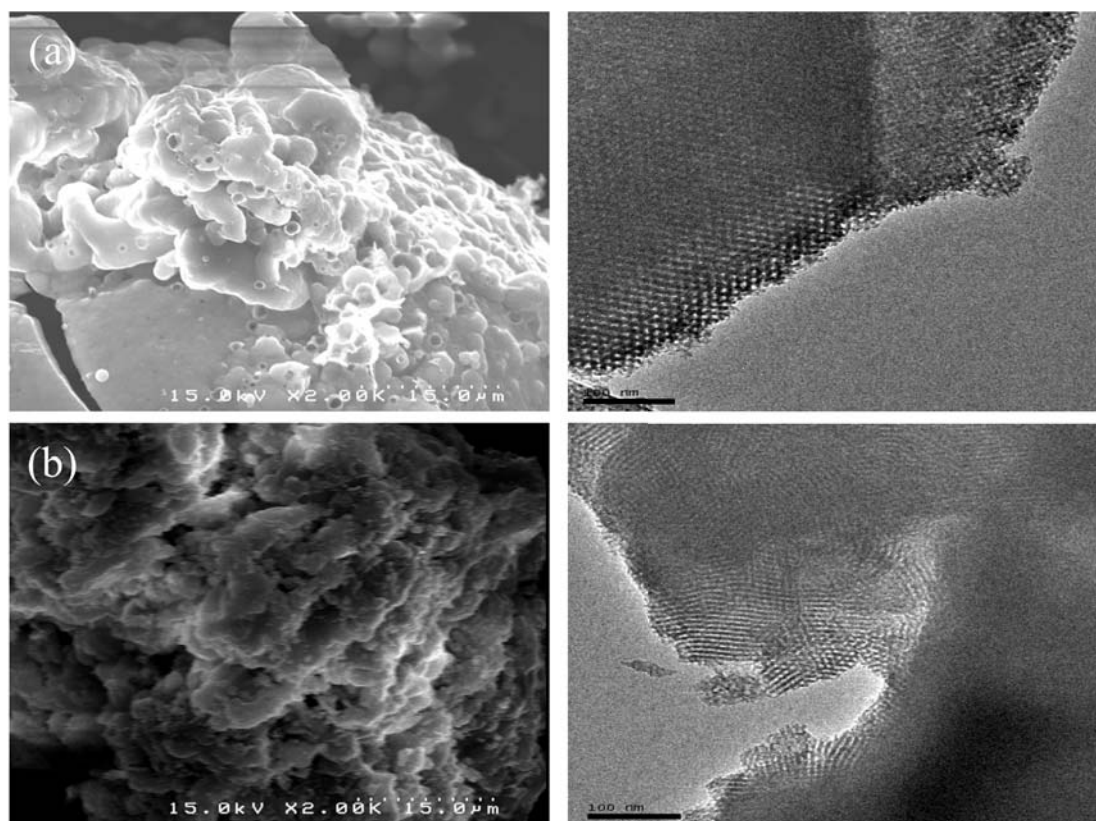


Figura I. 23. Imágenes de SEM y TEM para los materiales sintetizados con el tensioactivo P84 para los experimentos (a) SS71, (b) SS18.

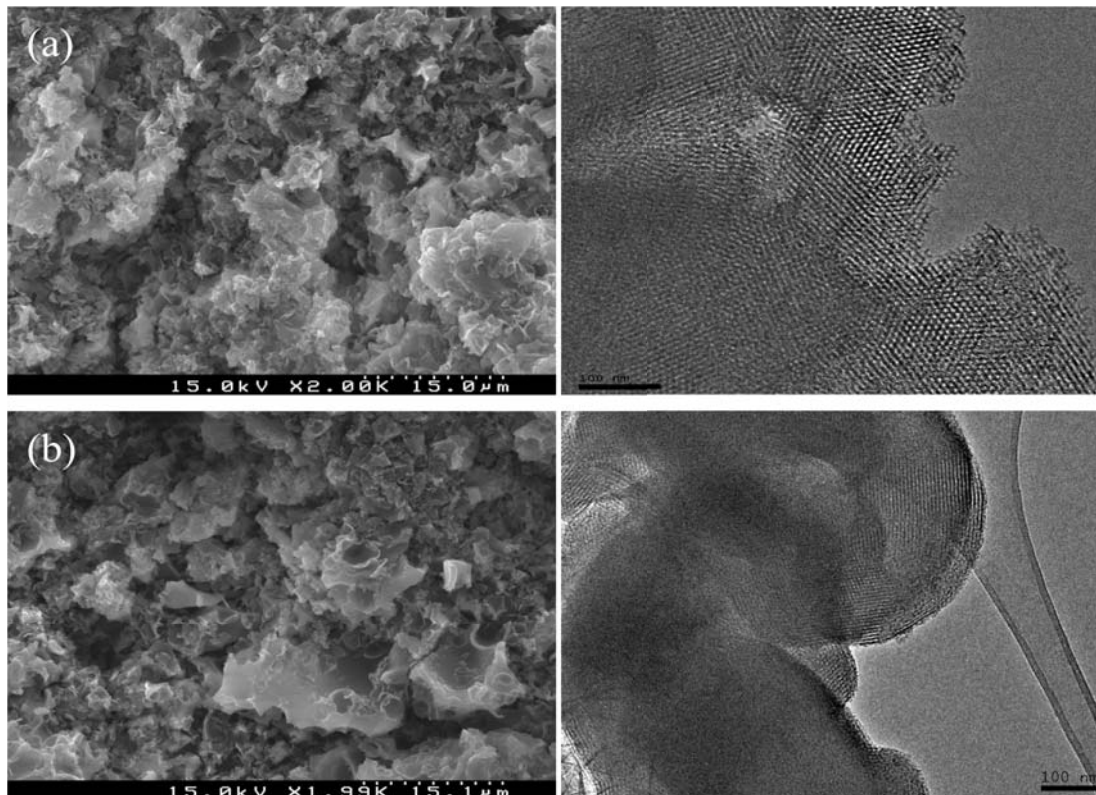


Figura I. 24. Imágenes de SEM y TEM para materiales sintetizados con el tensioactivo P123 para los experimentos (a) SS17, (b) SS18.

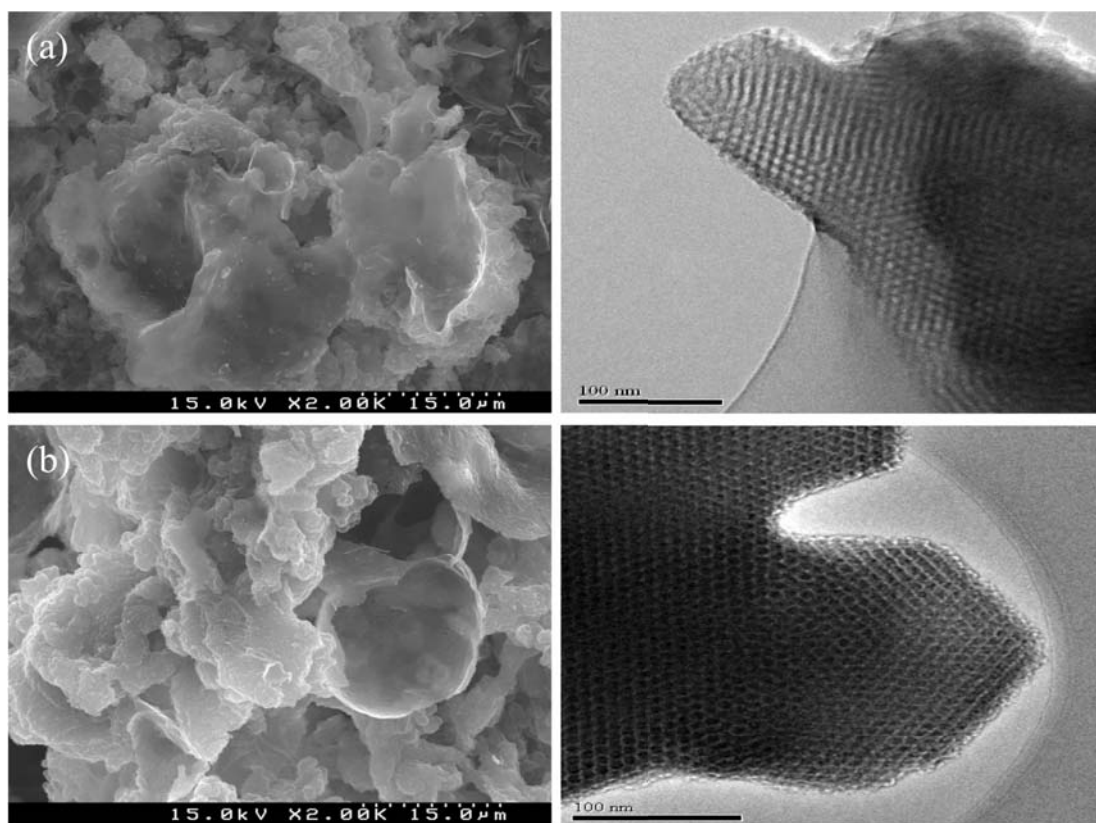


Figura I. 25. Imágenes de SEM y TEM para los materiales sintetizados con el tensioactivo B700 para los experimentos (a) SS17, (b) SS18.

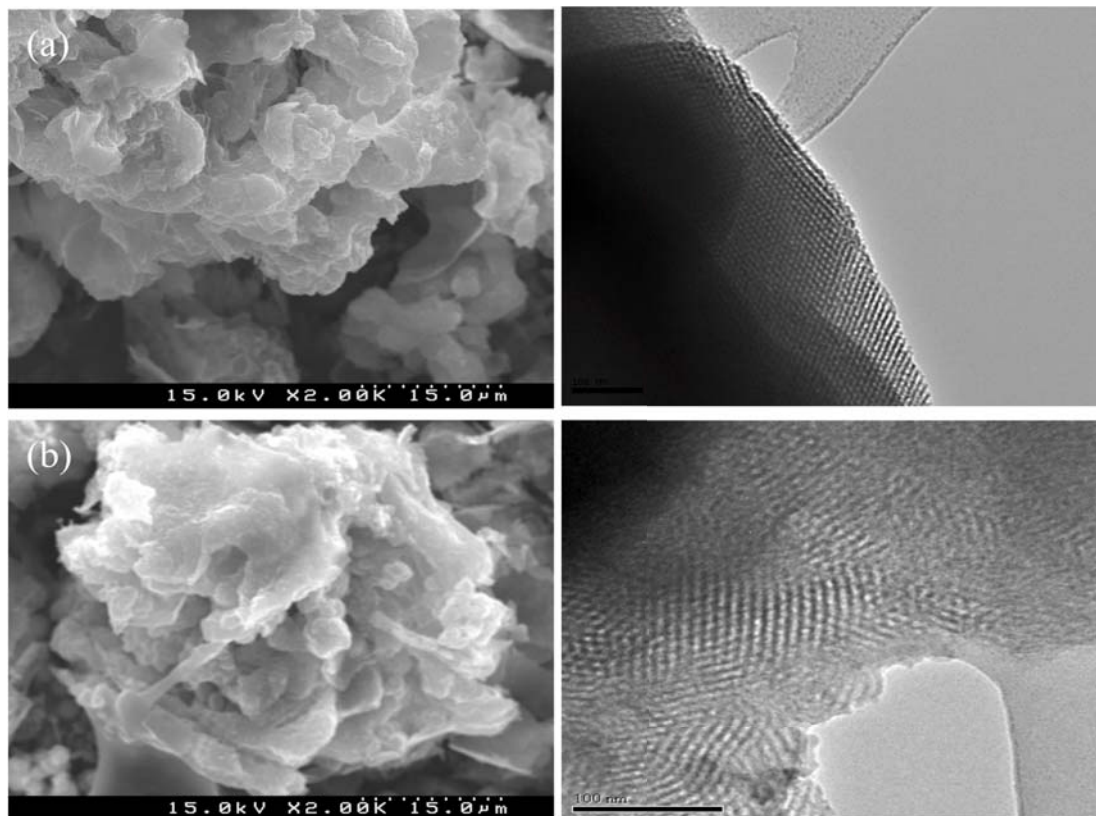


Figura I. 26. Imágenes de SEM y TEM para los materiales sintetizados con el tensioactivo B35 para los experimentos (a) SS17, (b) SS18

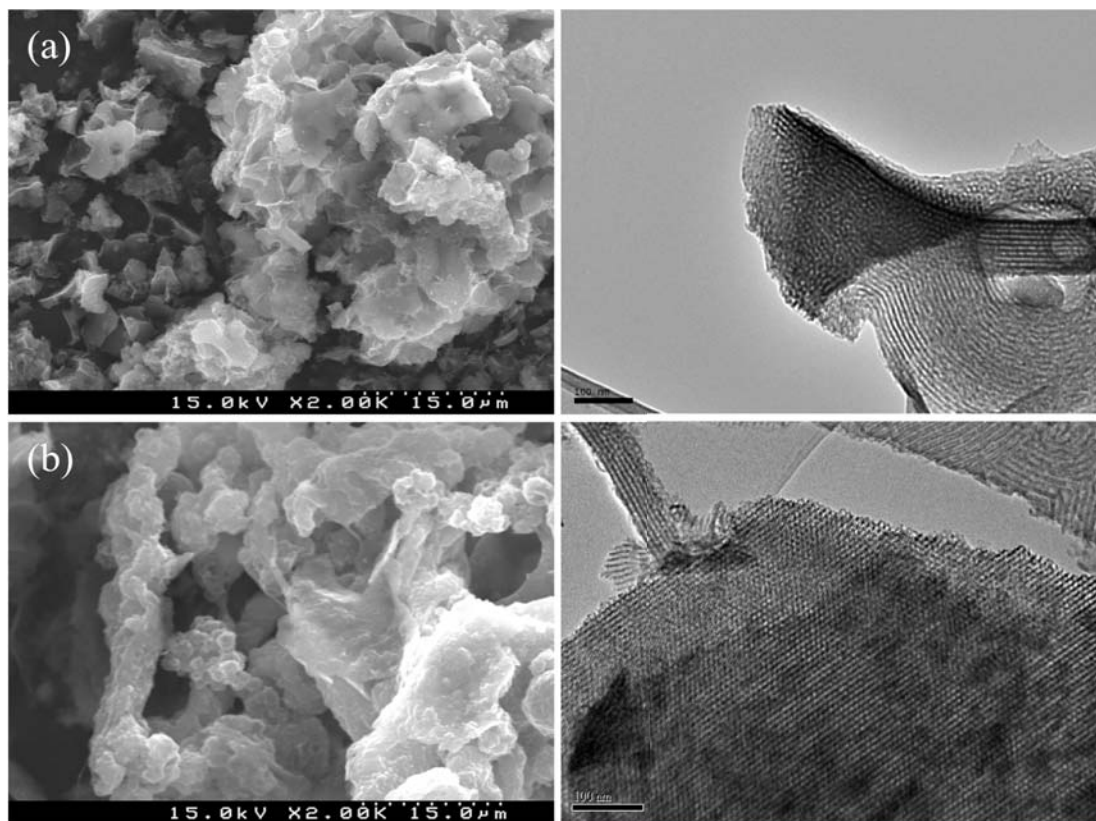


Figura I. 27. Imágenes de SEM y TEM para los materiales sintetizados con el tensioactivo P84 para los experimentos (a) SS19, (b) SS21.

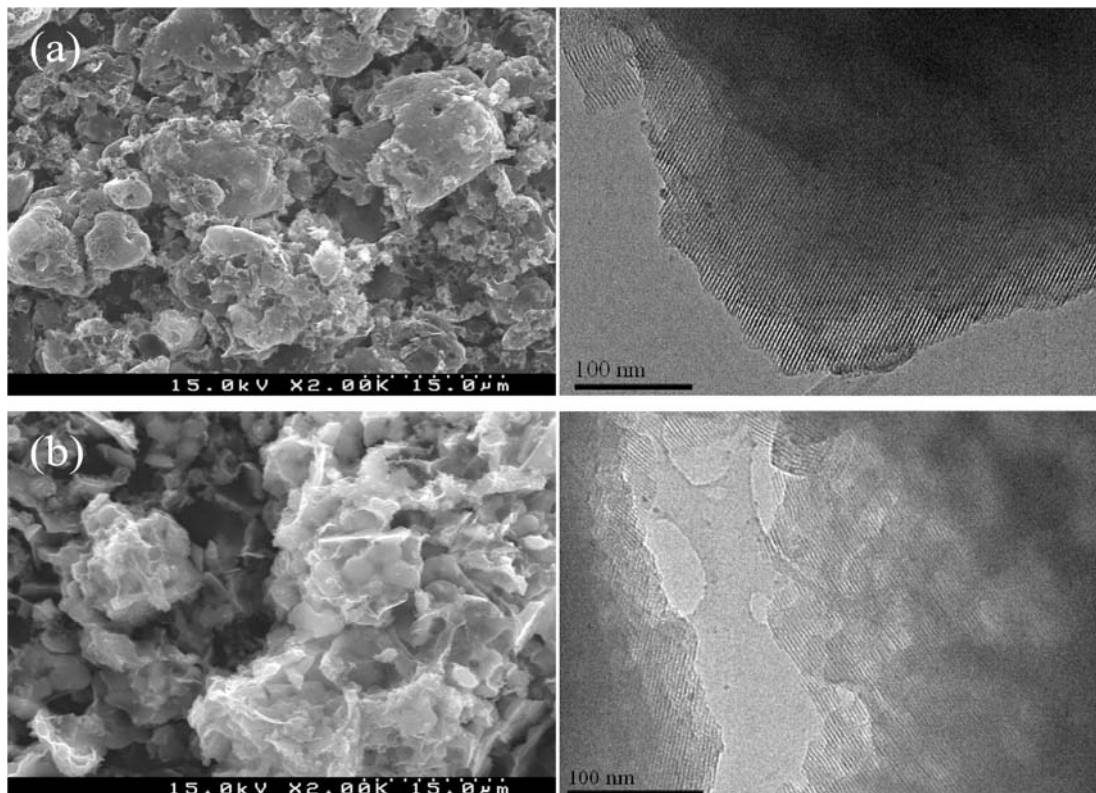


Figura I. 28. Imágenes de SEM y TEM para los materiales sintetizados con el tensioactivo P123 para los experimentos (a) SS19, (b) SS21.

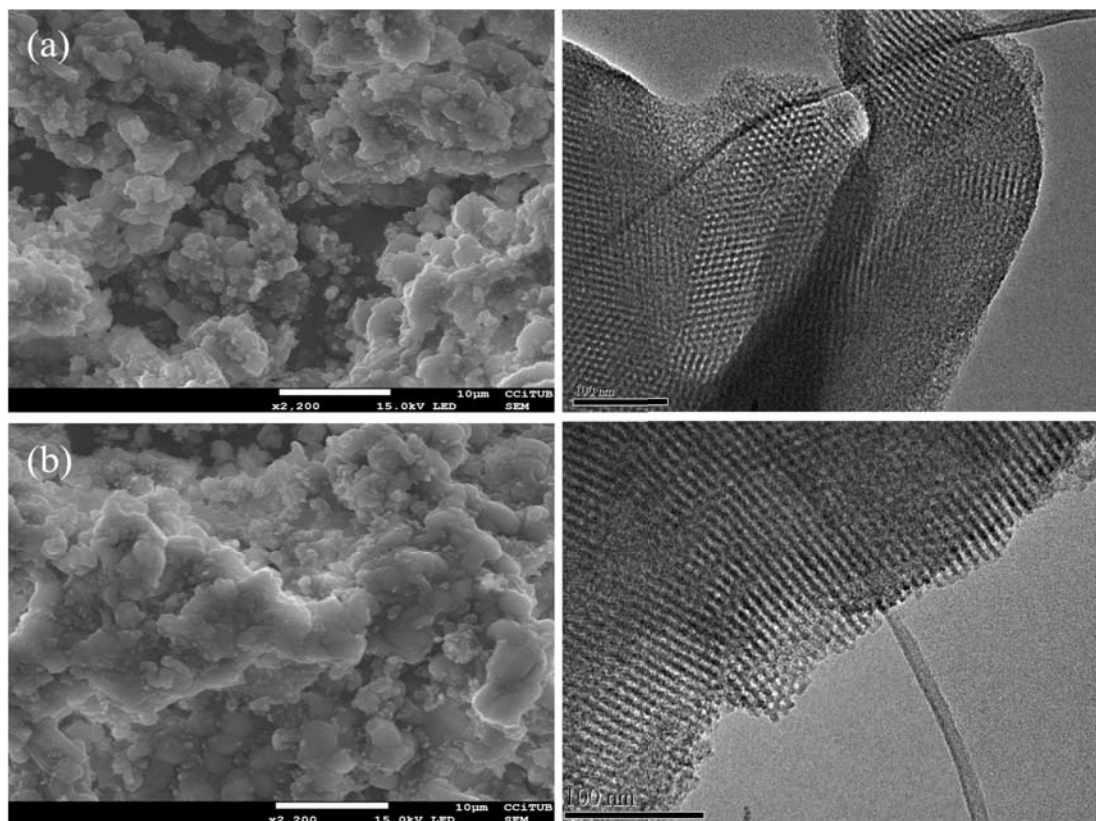


Figura I. 29. Imágenes de SEM y TEM para los materiales sintetizados con el tensioactivo B700 para los experimentos (a) SS19, (b) SS21.

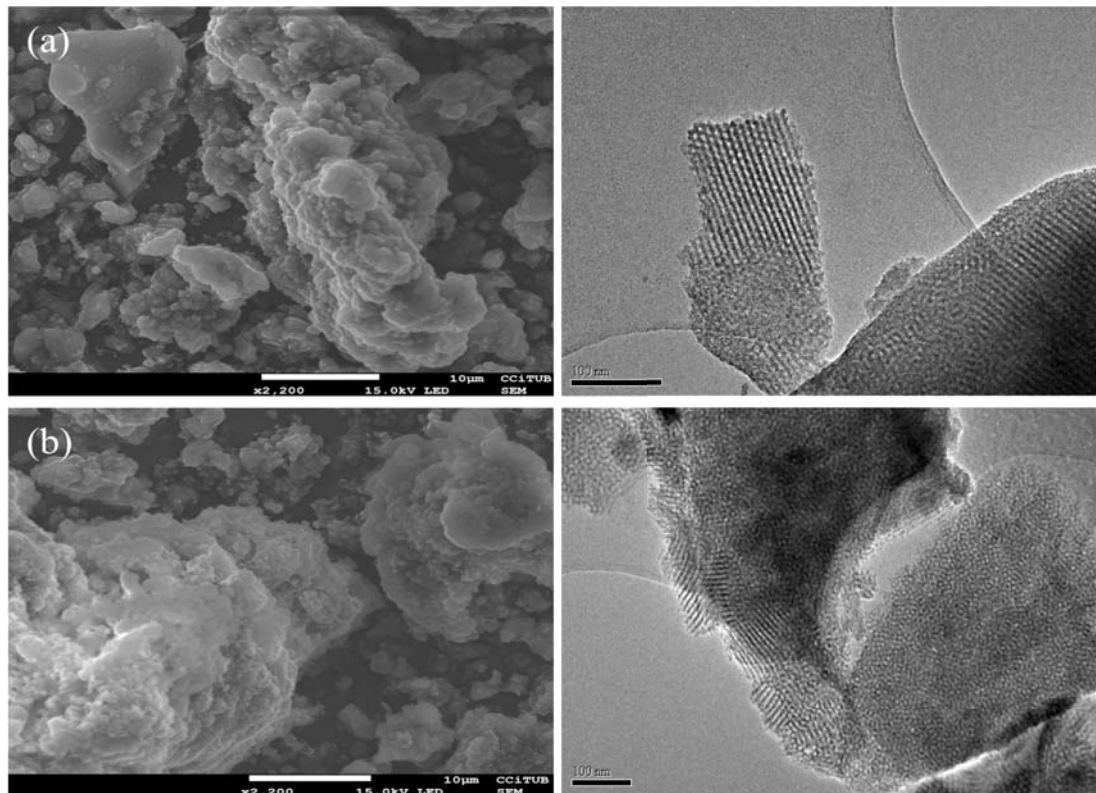


Figura I. 30. Imágenes de SEM y TEM para los materiales sintetizados con el tensioactivo B35 para los experimentos (a) SS19, (b) SS21.

9. ANEXO II: Resina Intercambio Iónico

Experimento	Agua (W) (g)	P123 (S) (g)	Solución de silicato de sodio (SS) (g)	S _{BET} (m ² /g)	φ (nm)
P123_1	30	0,25	2	44	18,91
P123_2	30	0,5	2	304	3,35
P123_3	30	0,75	2	512	3,05
P123_4	30	1,00	2	190	5,34
P123_5	30	0,75	1	617	5,37
P123_6	30	0,75	3	343	12,18
P123_7	30	0,75	4	203	4,26

Tabla II. 1. Experimentos realizados con la resina de intercambio iónico, así como las propiedades de los materiales obtenidos con el tensioactivo P123.

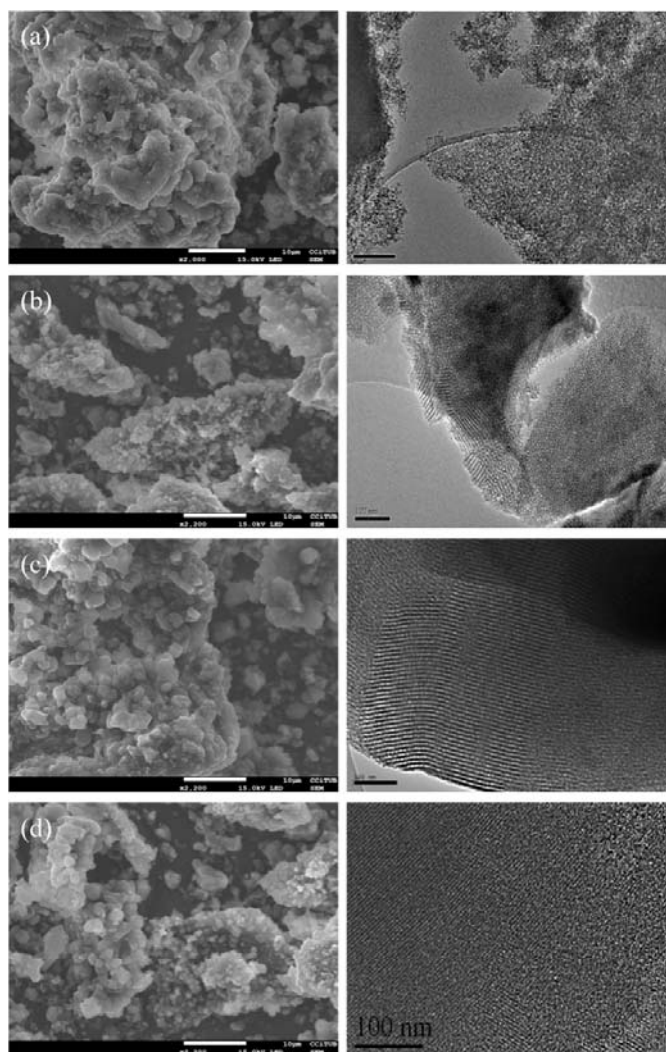


Figura II. 1. Imágenes de SEM (izquierda) y TEM (derecha) para los materiales obtenidos con (a) 0,25 g de P123, (b) 0,50 g de P123 (c) 0,5 g de P123 y (d) 1,00 g de P123 y una cantidad constante de 2 g de silicato de sodio y 30 g de agua.

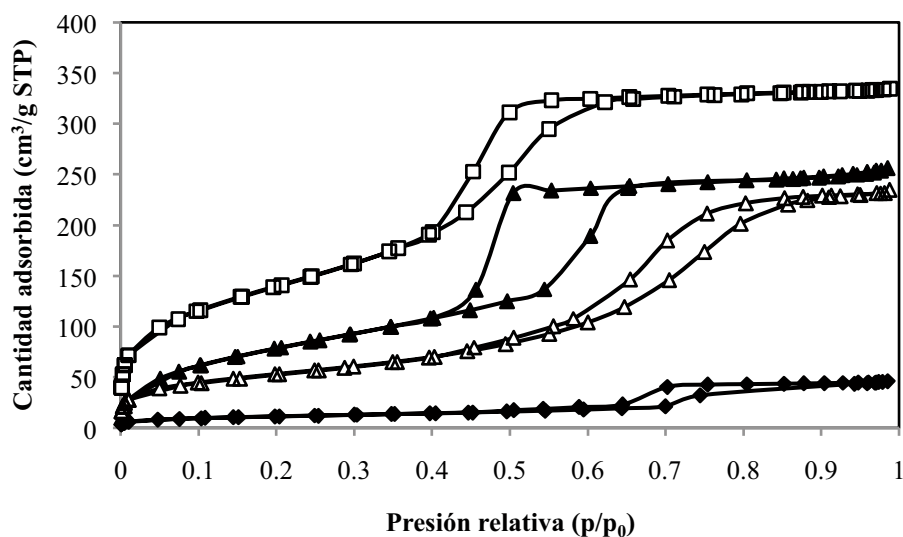


Figura II. 2. Evolución de las isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno para concentraciones de: 0,25 g de P123 (puntos negros), 0,50 g de P123 (triángulos negros), 0,75 g de P123 (cuadrados blancos) y 1,00 g de P123 (triángulos blancos) para cantidades constantes de solución de silicato de sodio de 2 g y 30 g de agua.

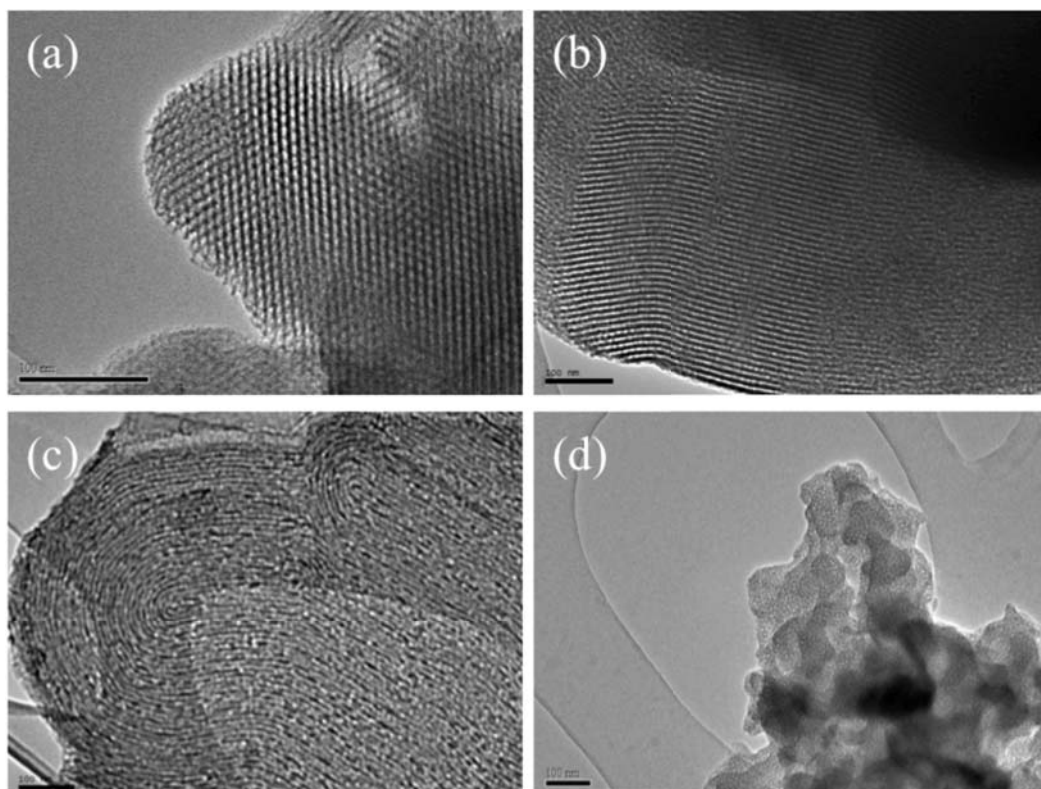


Figura II. 3. Imágenes de TEM para (a) 1 g de solución de silicato (SS), (b) 2 g de SS, (c) 3 g de SS y (d) 4 g de SS para cantidades constantes de 30 g de agua y 0,75 g de P123.

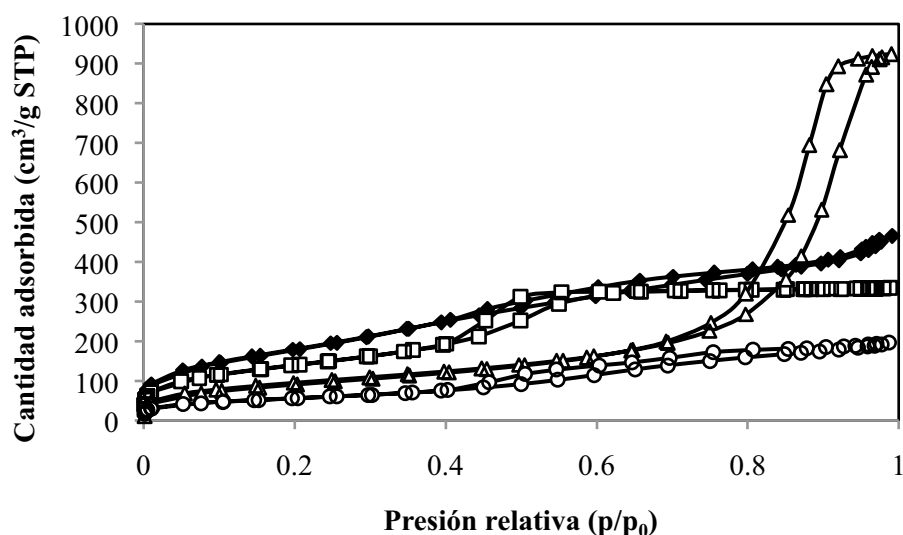


Figura II. 4. Evolución de las isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno con la concentración de solución de silicato de sodio. 1 g de SS (puntos negros), 2 g de SS (cuadrados blancos), 3 g de SS (triángulos blancos) y 4 g de SS (círculos blancos) para unas cantidades constantes de 30 g de agua y 0,75 g de P123.

Experimento	Agua (W) (g)	B700 (S) (g)	Solución de silicato de sodio (SS) (g)	S_{BET} (m ² /g)	ϕ (nm)
B700_1	30	0,25	2	488	3,7
B700_2	30	0,5	2	671	3,25
B700_3	30	0,75	2	166	9,68
B700_4	30	1	2	81	4,07
B700_5	30	0,5	1	839	2,33
B700_6	30	0,5	3	457	3,42
B700_7	30	0,5	4	335	4,71

Tabla II. 2. Experimentos realizados con la resina de intercambio iónico, así como las propiedades de los materiales obtenidos con el tensioactivo B700.

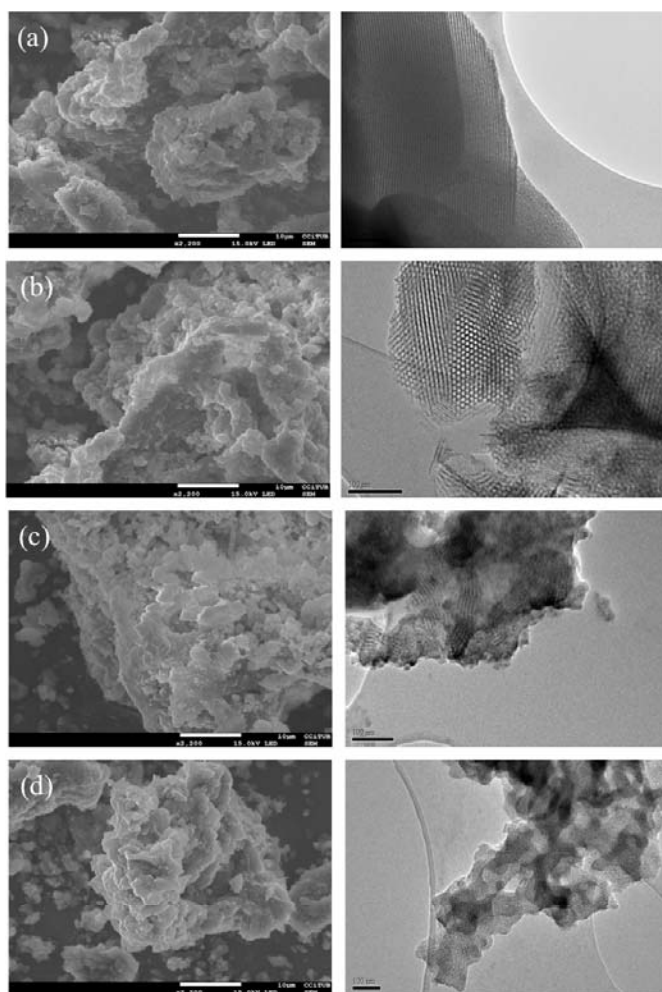


Figura II. 5. Imágenes de SEM (izquierda) y TEM (derecha) para los materiales obtenidos con (a) 0,25 g de B700, (b) 0,50 g de B700, (c) 0,75 g de B700 y (d) 1,00 g de B700 para cantidades constantes de 2 g de solución de silicato de sodio y 30 g de agua.

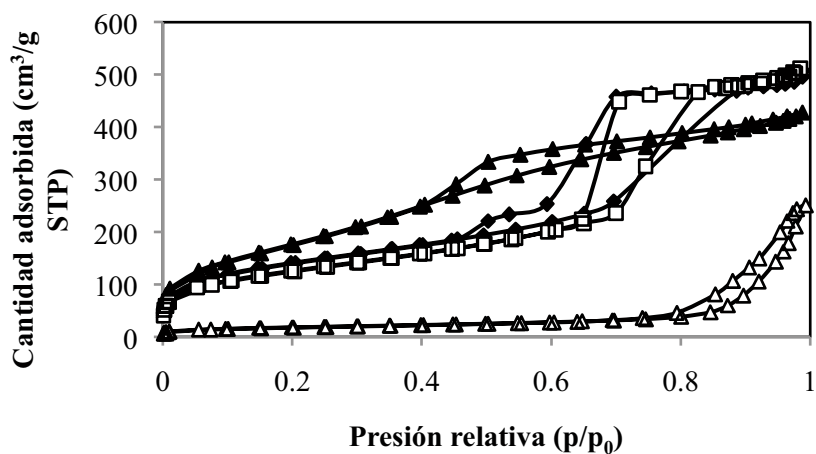


Figura II. 6. Evolución de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno frente a la concentración de tensioactivo para una cantidad constante de 30 g de agua y 2 g de solución de silicato de sodio para 0,25 g de B700 (puntos negros), 0,50 g de B700 (triángulos negros), 0,75 g de B700 (cuadrados blancos) y 1,00 g de B700 (triángulos blancos).

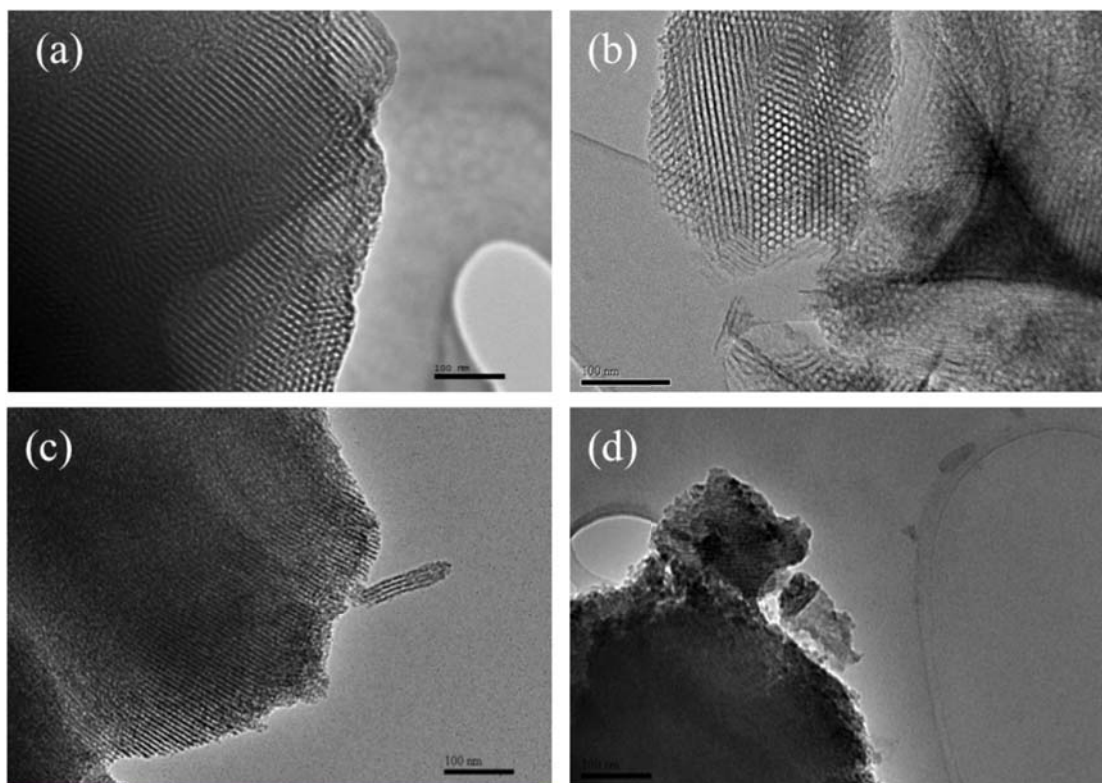


Figura II. 7. Imágenes de TEM para (a) 1 g de solución de silicato (SS), (b) 2 g de SS (c) 3 g de SS y (d) 4 g de SS para pesos constantes de 30 g de agua y 0,50 g de B700.

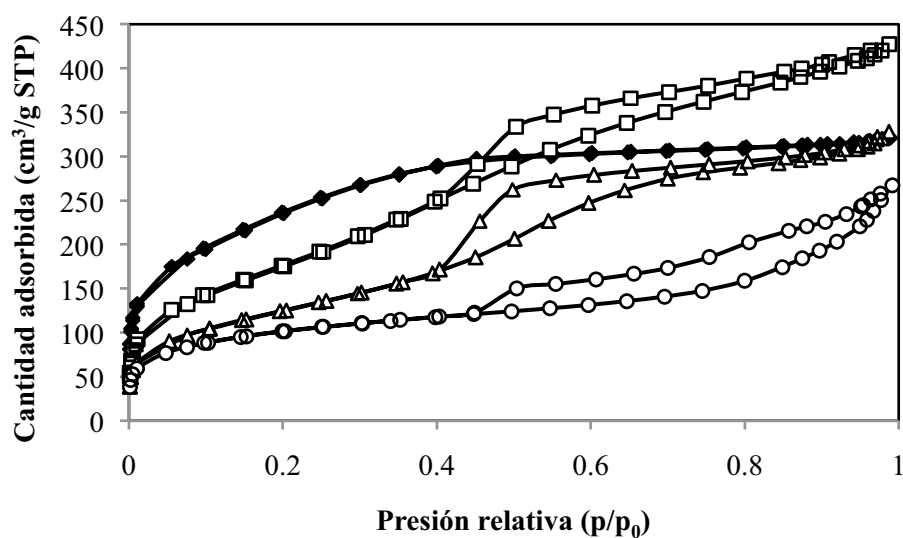


Figura II. 8. Evolución de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno con la concentración de solución de silicato 1 g de SS (puntos negros), 2 g de SS (cuadrados blancos), 3 g de SS (triángulos blancos) y 4 g de SS (redondas blancas) para unas cantidades constantes de 30 g de agua y 0,25 g de B700.

Experimento	Agua (W) (g)	B35 (S) (g)	Solución de silicato de sodio (SS) (g)	S_{BET} (m^2/g)	ϕ (nm)
B35_1	30	0,25	2	518	3,41
B35_2	30	0,5	2	231	3,63
B35_3	30	0,75	2	133	5,45
B35_4	30	1	2	64	11,77
B35_5	30	0,25	1	692	3,78
B35_6	30	0,25	3	396	3,27
B35_7	30	0,25	4	268	6,52

Tabla II. 3. Experimentos realizados con la resina de intercambio iónico así como las propiedades de los materiales obtenidos con el tensioactivo B35.

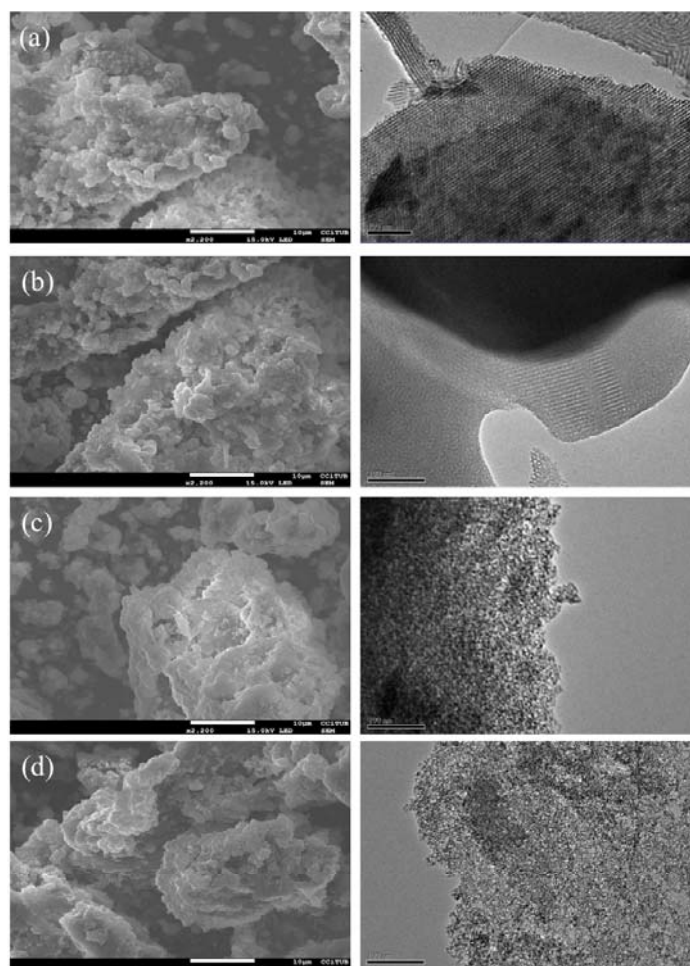


Figura II. 9. Imágenes de SEM (izquierda) y TEM (derecha) para los materiales obtenidos con (a) 0,25 g de B35 (b) 0,50 g de B35 (c) 0,75 g de B35 y (d) 1,00 g de B35 y una cantidad constante de 2 g de solución de silicato de sodio y 30 g de agua.

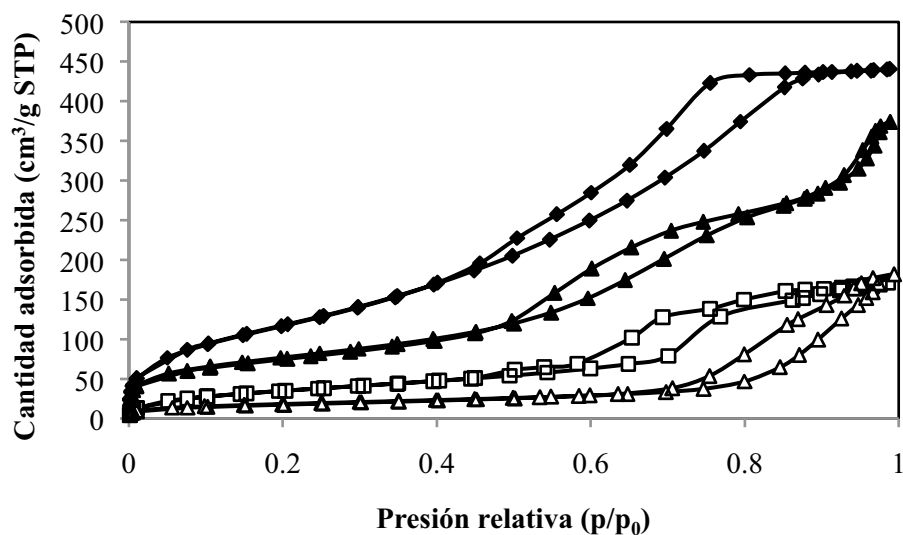


Figura II. 10. Evolución de las isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno frente a la concentración de tensioactivo para una cantidad constante de 30 g de agua y 2 g de solución de silicato de sodio para 0,25 g de B35 (puntos negros), 0,50 g de B35 (triángulos negros), 0,75 g de B35 (cuadrados blancos) y 1,00 g de B35 (triángulos blancos).

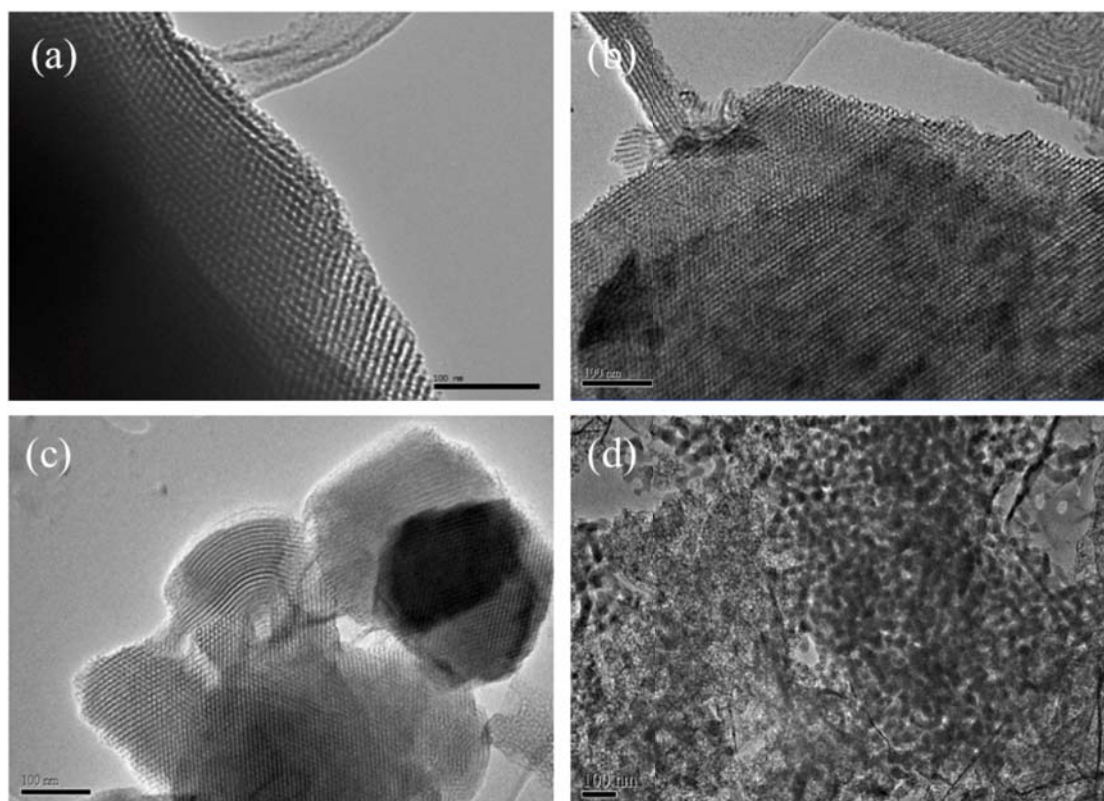


Figura II. 11. . Imágenes de TEM para (a) 1 g de solución de silicato de , SS (b) 2 g de SS (c) 3 g de SS y (d) 4 g de SS para pesos constantes de 30 g de agua y 0,25 g de B35.

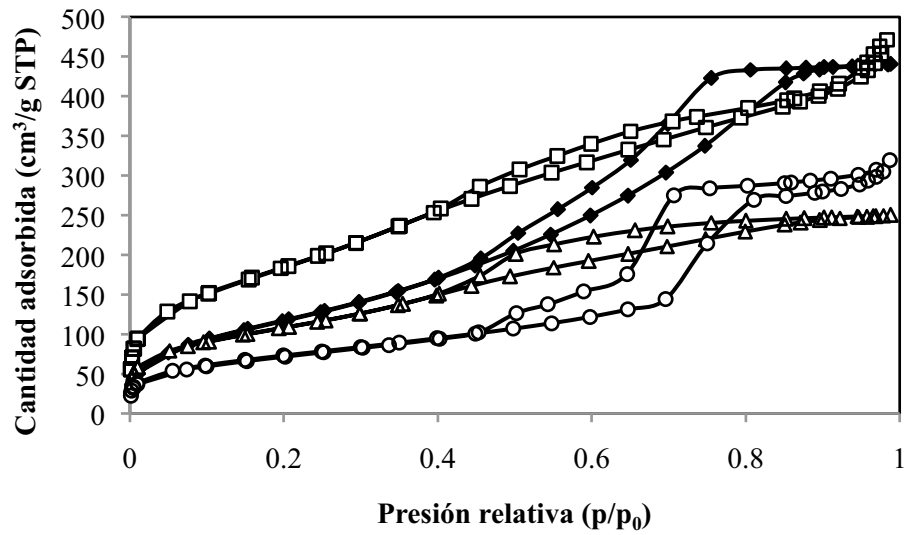


Figura II. 12. Evolución de las isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno con la concentración de solución de silicato 1 g de SS (puntos negros), 2 g de SS (cuadrados blancos), 3 g de SS (triángulos blancos) y 4 g de SS (redondas blancas) para unas cantidades constantes de 30 g de agua y 0,25 g de B35.

10. ANEXO III: Materiales meso- macroporosos

Experimento	Agua (g)	P123 (g)	Silicato de sodio (g)	HCl (g)	Decano (g)	Fase dispersa	S_{BET} (m ² /g)	ϕ (nm)	V_p (cm ³ /g)
P123_Emulsion1	20	1	3	6	7,5	0.20	767	4,25	
P123_Emulsion2	20	1	3	6	20	0.40	737	3,80	0,74
P123_Emulsion3	20	1	3	6	30	0.50	338	4,40	0,53
P123_Emulsion4	20	1	3	6	40	0.57	305	5,20	0,36
P123_Emulsion5	20	1	3	6	90	0.75	178	8,67	1,12
P123_Emulsion14	20	1	1	6	30	0.52	-	-	-
P123_Emulsion6	20	1	2	6	30	0.51	344	5,70	0,64
P123_Emulsion3	20	1	3	6	30	0.50	338	4,98	0,53
P123_Emulsion7	20	1	4	6	30	0.49	301	8,06	0,97
P123_Emulsion8	20	1	5	6	30	0.48	158	8,89	0,65
P123_Emulsion15	20	0.5	3	6	30	0.50	-	-	-
P123_Emulsion9	20	0.75	3	6	30	0.50	171	5,13	0,34
P123_Emulsion10	20	1.25	3	6	30	0.50	289	3,86	0,31
P123_Emulsion11	20	1.5	3	6	30	0.50	353	4,01	0,47
P123_Emulsion12	20	1.75	3	6	30	0.49	456	4,24	0,64

Tabla III. 1. Relación de experimentos realizados: Superficie específica (S_{BET}), diámetro de poro (ϕ) y volumen de poro (V_p) en función de las concentraciones de decano, tensioactivo y de solución de silicato de sodio.

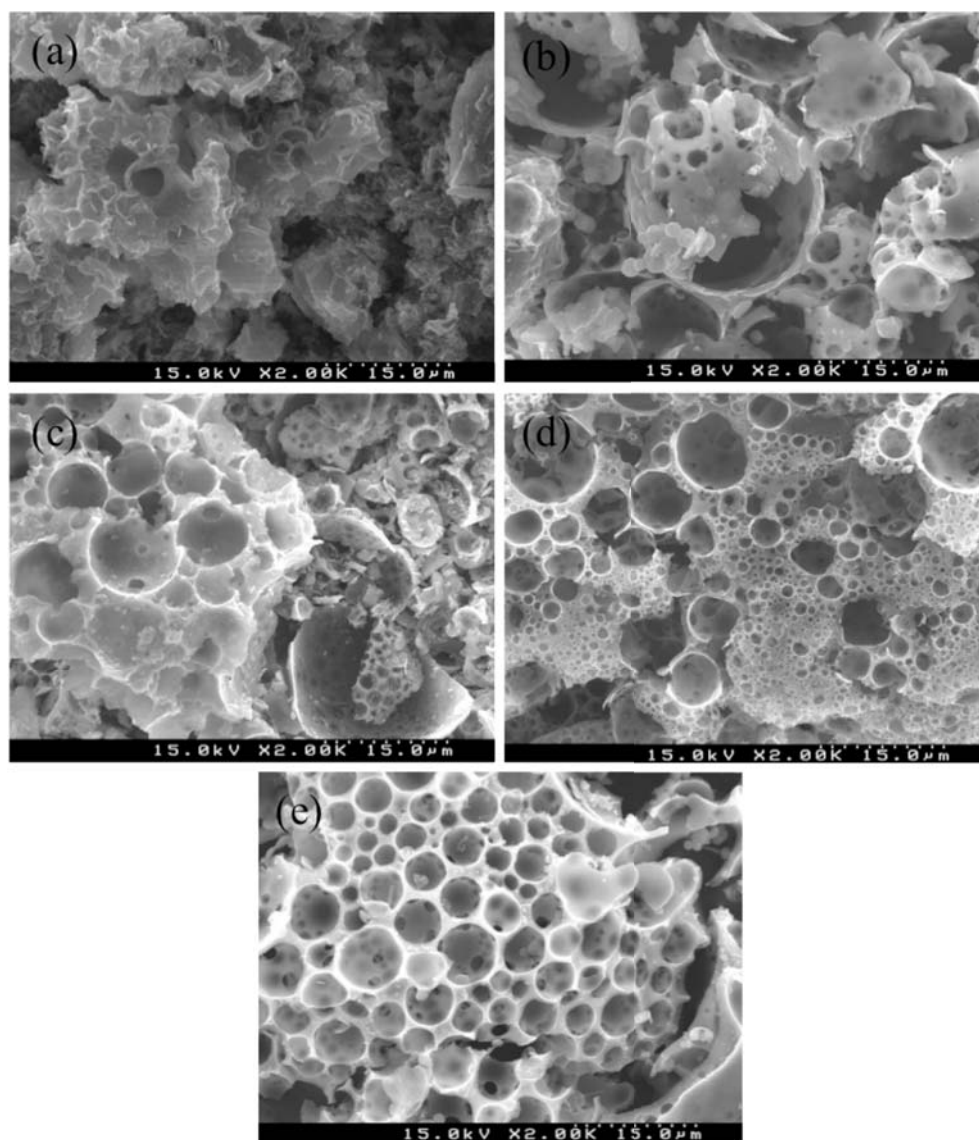


Figura III. 1. Imágenes de SEM para las muestras obtenidas con el tensioactivo P123 y fracciones de fase dispersa de (a) 0,20, (b) 0,40, (c) 0,50, (d) 0,57 y (e) 0,75 para una cantidad constante de 1g de P123 y 3 g de solución de silicato de sodio.

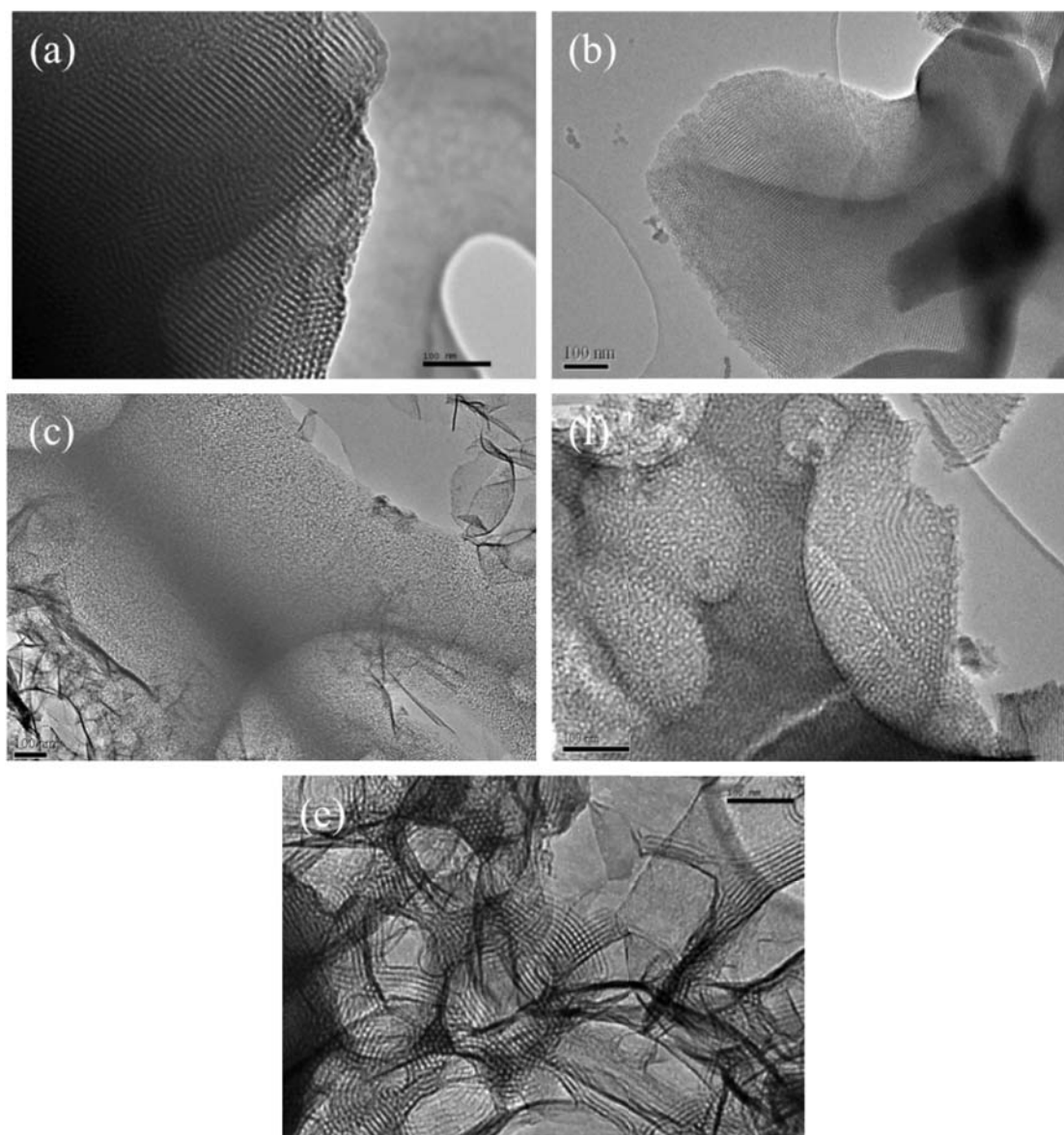


Figura III. 2. Imágenes de TEM para las muestras obtenidas con el tensioactivo P123 y fracciones de fase dispersa de (a) 0,20, (b) 0,40, (c) 0,50, (d) 0,57 y (e) 0,75 para una cantidad constante de 1g de P123 y 3 g de solución de silicato de sodio.

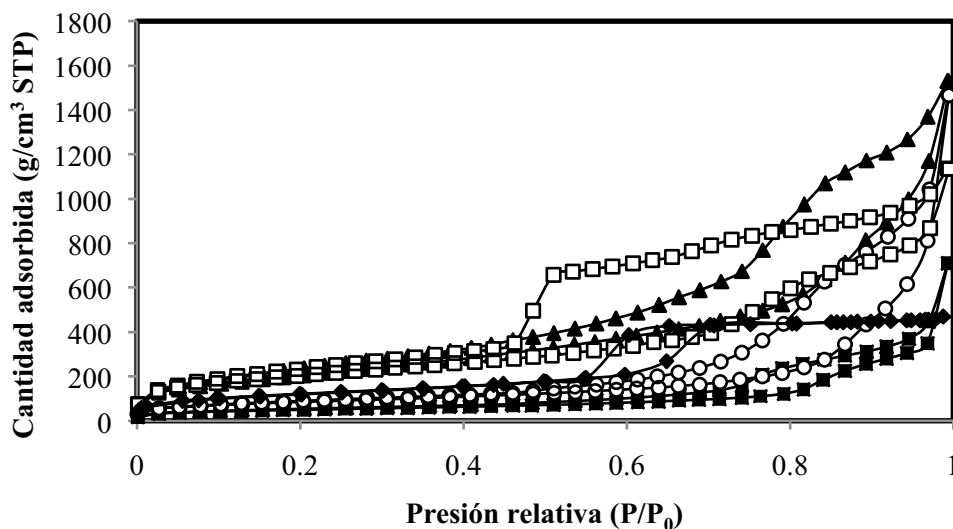


Figura III. 3. Evolución de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno para los materiales obtenidos con el tensioactivo P123 para fracciones de fase dispersa de 0,20 (triángulos), 0,40 (cuadrados blancos), 0,50 (diamantes negros), 0,57 (círculos) y 0,75 (cuadrados negros) para una cantidad constante de 1 g de tensioactivo y de 3 g de silicato de sodio.

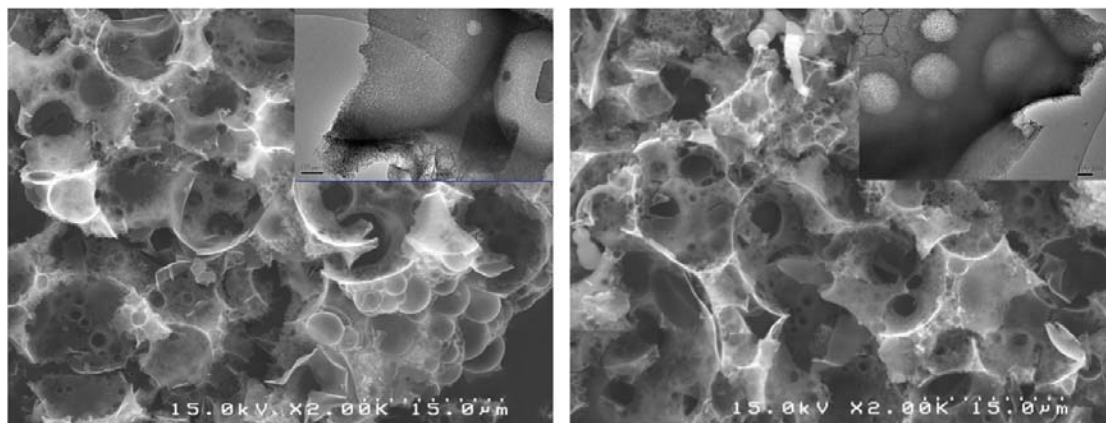


Figura III. 4. Imágenes de SEM y TEM para los materiales obtenidos con (izquierda) 0,75 g de P123 y (derecha) 2 g de P123 para una fracción de fase dispersa constante de 0,50 y 3 g de solución de silicato de sodio.

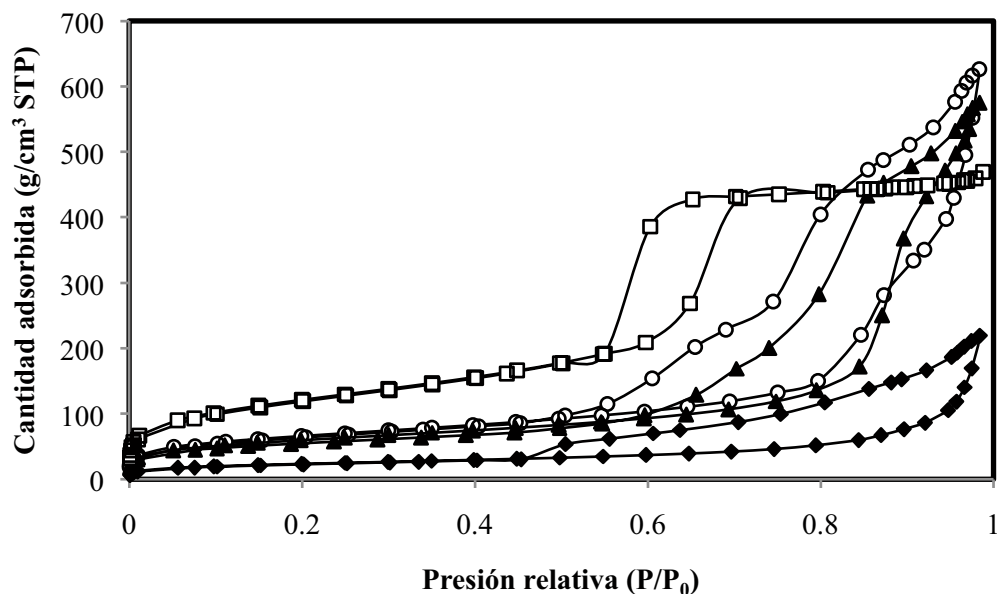


Figura III. 5. Evolución de las isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno para cantidades de P123 de 0,75 g (diamantes negros), 1 g (cuadrados blancos), 1,5 g (triángulos negros), 1,75 g (círculos blancos) para un volumen de fase dispersa del 0,50 y una cantidad de silicato de sodio de 3 g.

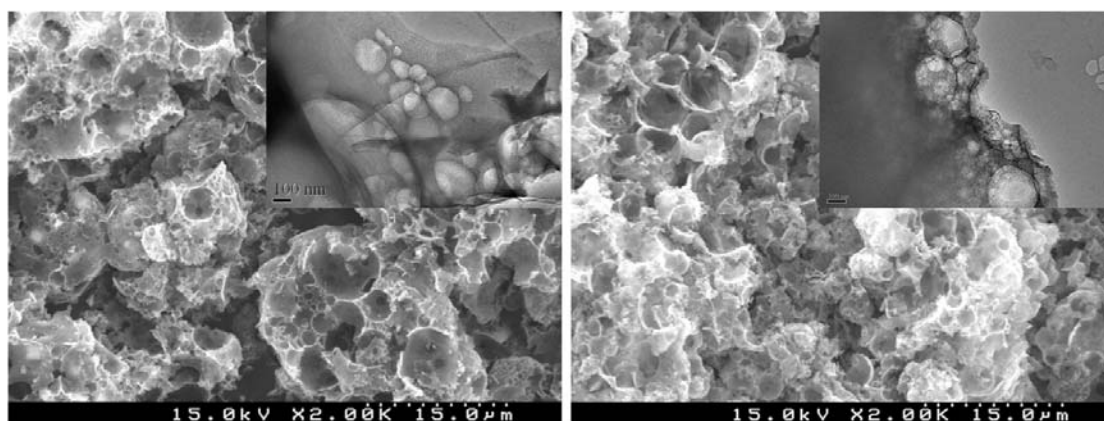


Figura III. 6. Imágenes de SEM y TEM para los materiales obtenidos con P123 (izquierda) 2 g de solución de silicato de sodio y (derecha) 5 g de solución de silicato de sodio para una fracción de fase dispersa constante de 0,50 y 1 g de tensioactivo.

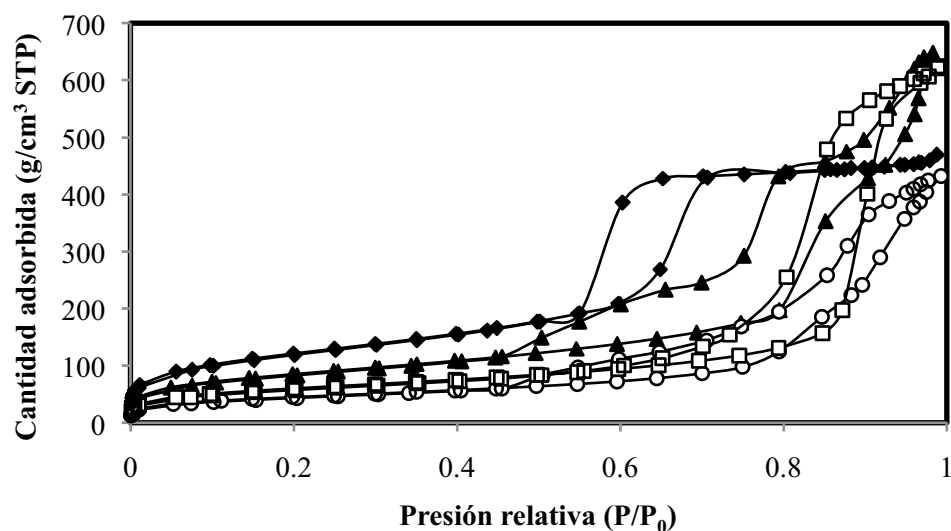


Figura III. 7. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno en función del contenido de solución de silicato de sodio para una fracción de fase dispersa de 0,50 y 1 g de PI23. 2 g de silicato de sodio (cuadrados blancos), 3 g (diamantes negros), 4 g (triángulos negros) y 5 g (círculos blancos).

Experimento	Agua (g)	B700 (g)	Silicato de sodio (g)	HCl (g)	Decano (g)	Fase dispersa	S_{BET} (m²/g)	ϕ (nm)	V_p (cm³/g)
B700_Emulsion1	20	1	3	6	7,5	0.20	390	3,37	0,40
B700_Emulsion2	20	1	3	6	20	0.40	333	4,32	0,41
B700_Emulsion3	20	1	3	6	30	0.50	224	3,65	0,44
B700_Emulsion4	20	1	3	6	40	0.57	205	5,34	0,23
B700_Emulsion5	20	1	3	6	90	0.75	168	7,61	0,27
B700_Emulsion14	20	1	1	6	30	0.52	-	-	-
B700_Emulsion6	20	1	2	6	30	0.51	271	8,68	0,70
B700_Emulsion3	20	1	3	6	30	0.50	224	5,31	0,36
B700_Emulsion7	20	1	4	6	30	0.49	202	3,64	0,25
B700_Emulsion8	20	1	5	6	30	0.48	67	8,60	0,20
B700_Emulsion15	20	0.5	3	6	30	0.50	-	-	-
B700_Emulsion9	20	0.75	3	6	30	0.50	115	5,27	0,21
B700_Emulsion10	20	1.25	3	6	30	0.50	327	5,04	0,45
B700_Emulsion11	20	1.5	3	6	30	0.50	347	7,91	0,85
B700_Emulsion12	20	1.75	3	6	30	0.49	357	5,98	0,67

Tabla III. 2. Relación de experimentos realizados: Superficie específica (S_{BET}), diámetro de poro (ϕ) y volumen de poro (V_p) en función de las concentraciones de decano, tensioactivo y de solución de silicato de sodio

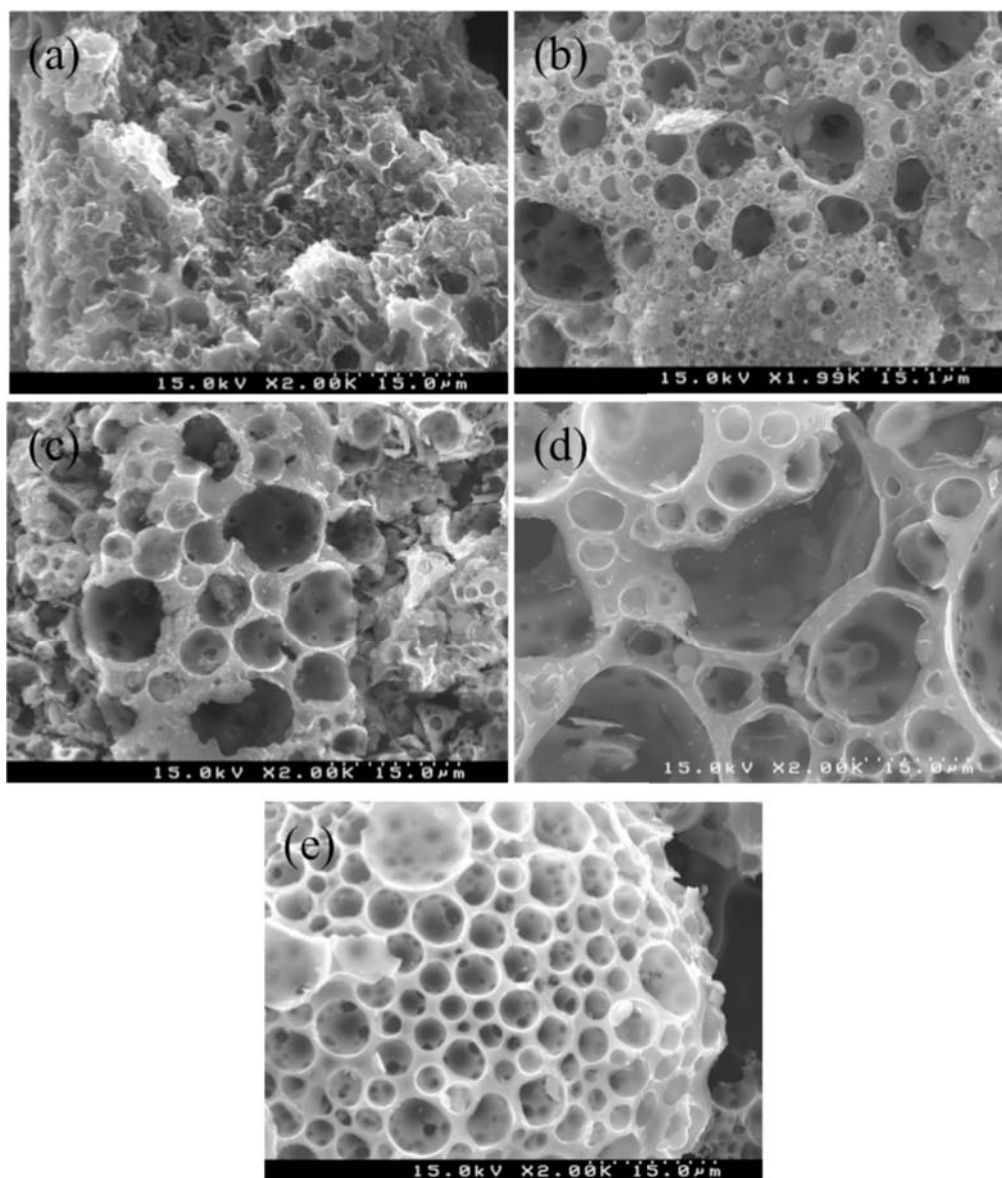


Figura III. 8. Imágenes de SEM para los materiales obtenidos con el tensioactivo B700 y con fracciones de fase dispersa de (a) 0,20 (b) 0,40, (c) 0,50, (d) 0,57 y (e) 0,75 para una cantidad constante de 1g de B700 y 3 g de solución de silicato de sodio.

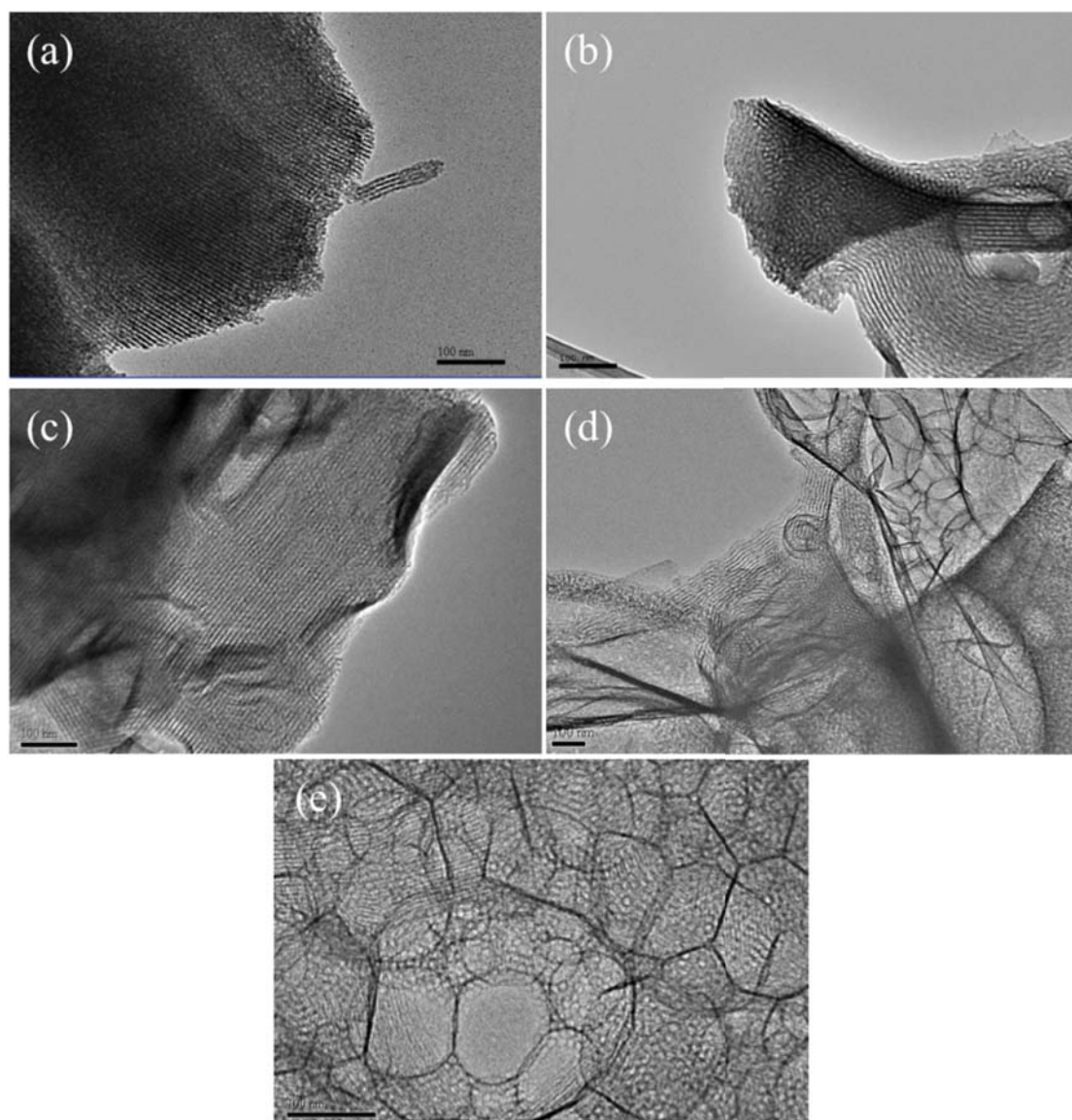


Figura III. 9. Imágenes de TEM para los materiales obtenidos con el tensioactivo B700 y con fracciones de fase dispersa de (a) 0,20 (b) 0,40, (c) 0,50, (d) 0,57 y (e) 0,75 para una cantidad constante de 1g de B700 y 3 g de solución de silicato de sodio.

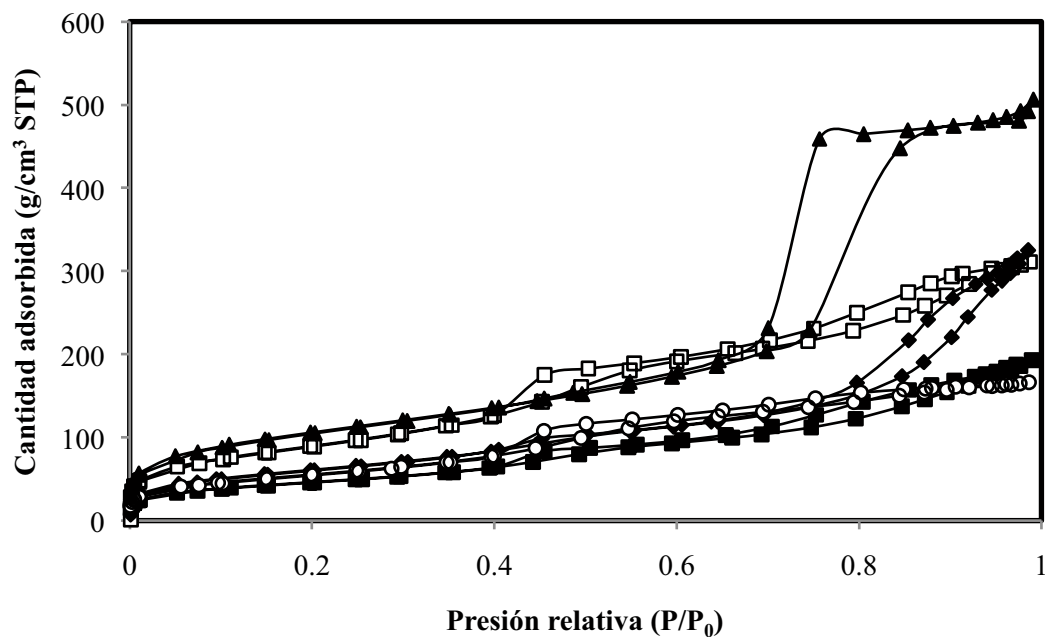


Figura III. 10. Evolución de las isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno para los materiales obtenidos con el tensioactivo B700 para fracciones de fase dispersa de 0,20 (triángulos), 0,40 (cuadrados blancos), 0,50 (diamantes negros), 0,57 (círculos) y 0,75 (cuadrados negros) para una cantidad constante de 1 g de tensioactivo y de 3 g de silicato de sodio.

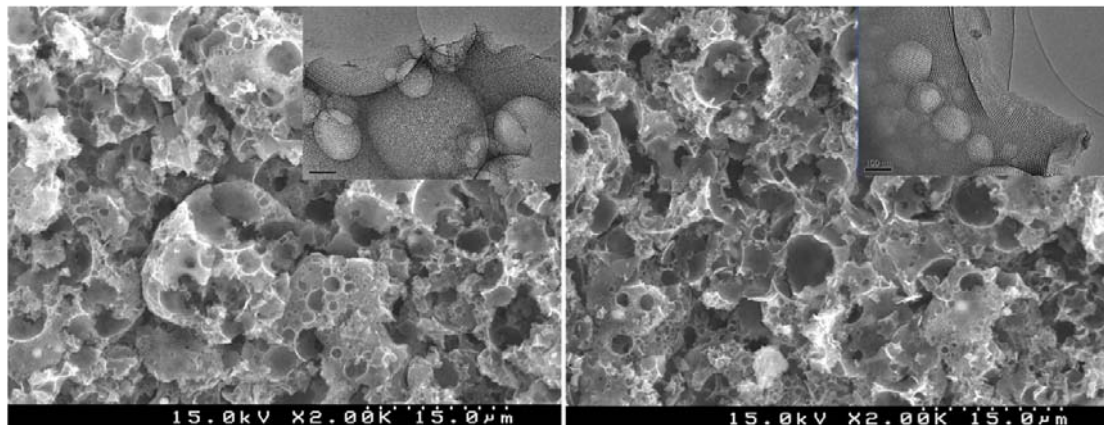


Figura III. 11. Imágenes de SEM y TEM para los materiales obtenidos con (izquierda) 0,75 g de B700 y (derecha) 2 g de B700 para una fracción de fase dispersa constante de 0,50 y 3 g de solución de silicato de sodio.

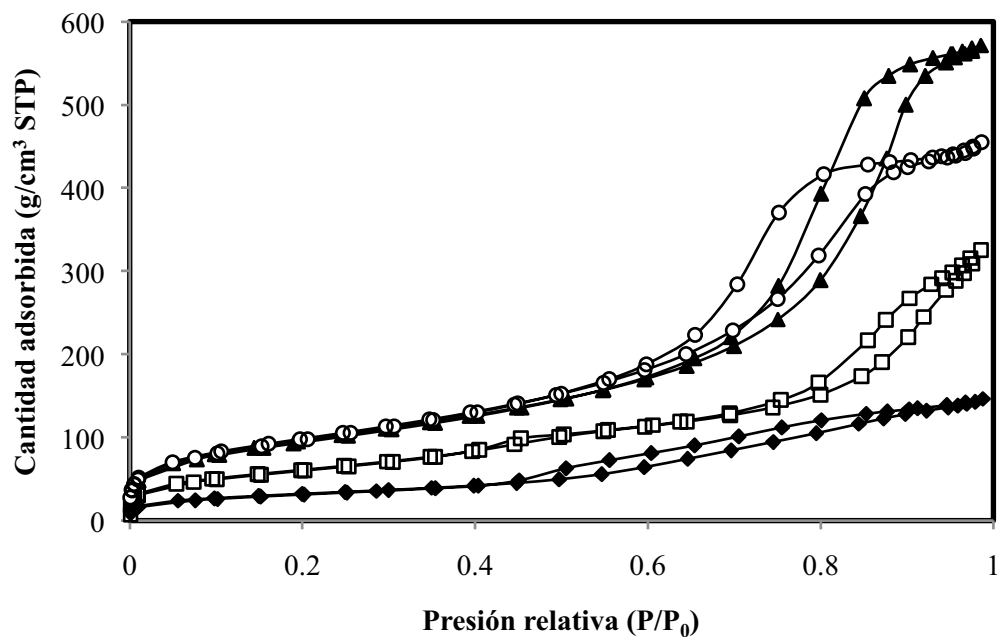


Figura III. 12. Evolución de las isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno para cantidades de B700 de 0,75 g (diamantes negros), 1 g (cuadrados blancos), 1,5 g (triángulos negros), 1,75 g (círculos blancos) para un volumen de fase dispersa del 0,50 y una cantidad de silicato de sodio de 3 g.

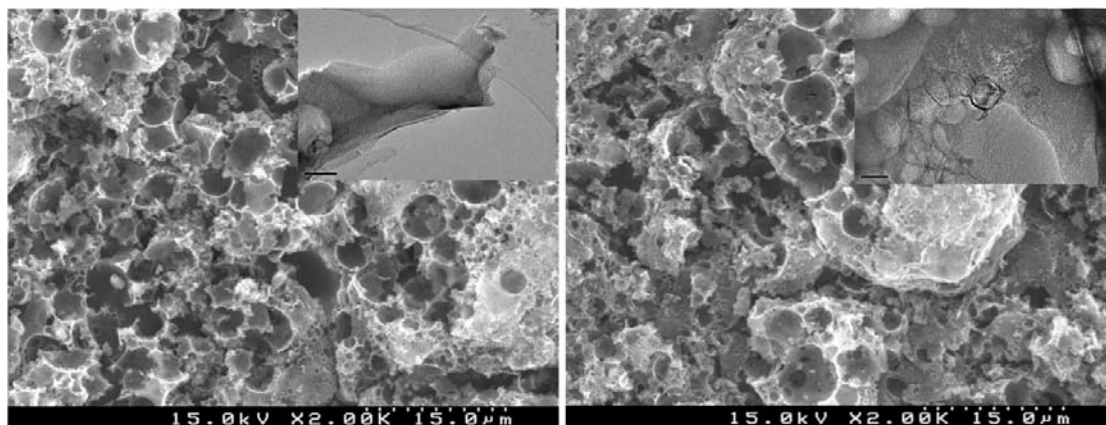


Figura III. 13. Imágenes de SEM y TEM para los materiales obtenidos con B700 (izquierda) 1 g de solución de silicato de sodio y (derecha) 5 g de solución de silicato de sodio para una fracción de fase dispersa constante de 0,50 y 1 g de tensioactivo.

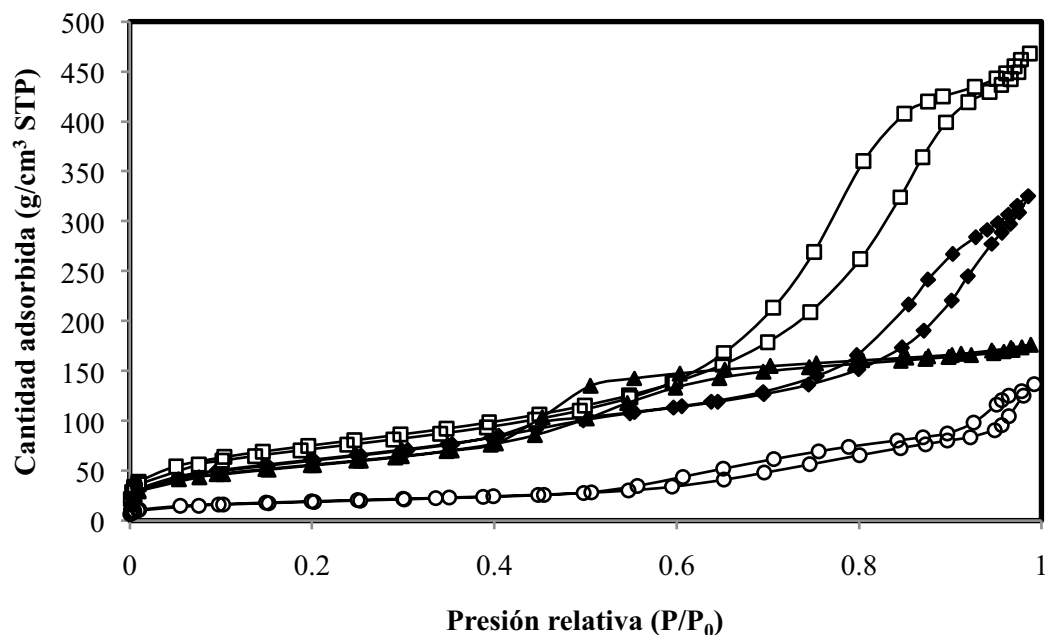


Figura III. 14. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno en función del contenido de solución de silicato de sodio para una fracción de fase dispersa de 0,50 y 1 g de B700. 2 g de silicato de sodio (cuadrados blancos), 3 g (diamantes negros), 4 g (triángulos negros) y 5 g (círculos blancos).

Experimento	Agua (g)	B35 (g)	Silicato de sodio (g)	HCl (g)	Decano (g)	Fase dispersa	S_{BET} (m²/g)	ϕ (nm)	V_p (cm³/g)
B35_Emulsion1	20	1	3	6	7,5	0.20	573	2,94	0,38
B35_Emulsion2	20	1	3	6	20	0.40	453	3,01	0,42
B35_Emulsion3	20	1	3	6	30	0.50	342	3,81	0,37
B35_Emulsion4	20	1	3	6	40	0.57	155	4,72	0,56
B35_Emulsion5	20	1	3	6	90	0.75	124	5,42	0,23
B35_Emulsion14	20	1	1	6	30	0.52	-	-	-
B35_Emulsion6	20	1	2	6	30	0.51	452	3,05	0,44
B35_Emulsion3	20	1	3	6	30	0.50	342	4,31	0,45
B35_Emulsion7	20	1	4	6	30	0.49	264	4,08	0,37
B35_Emulsion8	20	1	5	6	30	0.48	118	5,89	0,21
B35_Emulsion15	20	0.5	3	6	30	0.50	-	-	-
B35_Emulsion9	20	0.75	3	6	30	0.50	246	4,48	0,37
B35_Emulsion10	20	1.25	3	6	30	0.50	358	3,42	0,38
B35_Emulsion11	20	1.5	3	6	30	0.50	449	2,97	0,41
B35_Emulsion12	20	1.75	3	6	30	0.49	516	3,16	0,51

Tabla III. 3. Relación de experimentos realizados: Superficie específica (S_{BET}), diámetro de poro (ϕ) y volumen de poro (V_p) en función de las concentraciones de decano, tensioactivo y de solución de silicato de sodio.

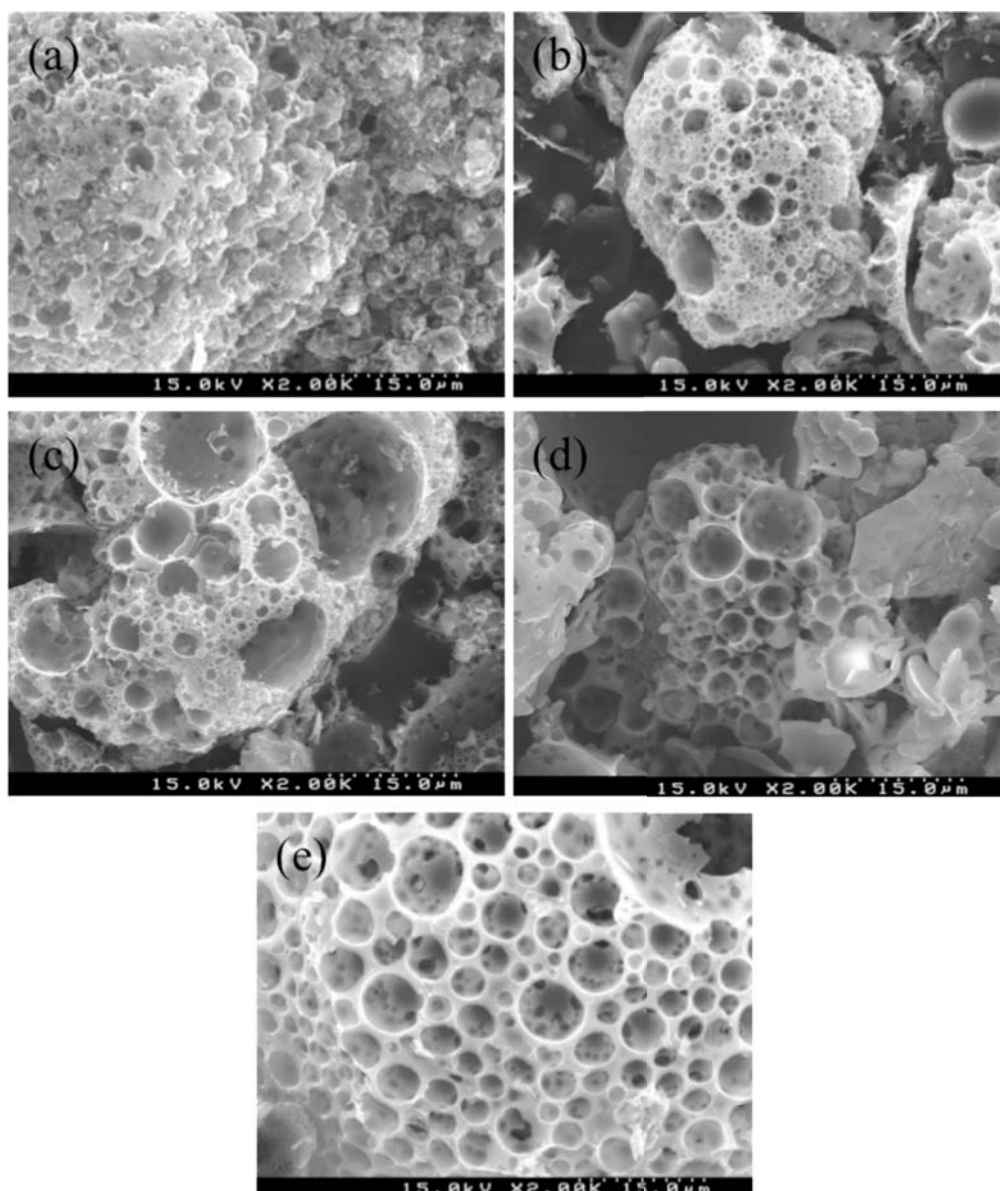


Figura III. 15. Imágenes de SEM para los materiales obtenidos con el tensioactivo B35 y con fracciones de fase dispersa de (a) 0,20 (b) 0,40, (c) 0,50, (d) 0,57 y (e) 0,75 para una cantidad constante de 1g de B35 y 3 g de solución de silicato de sodio.

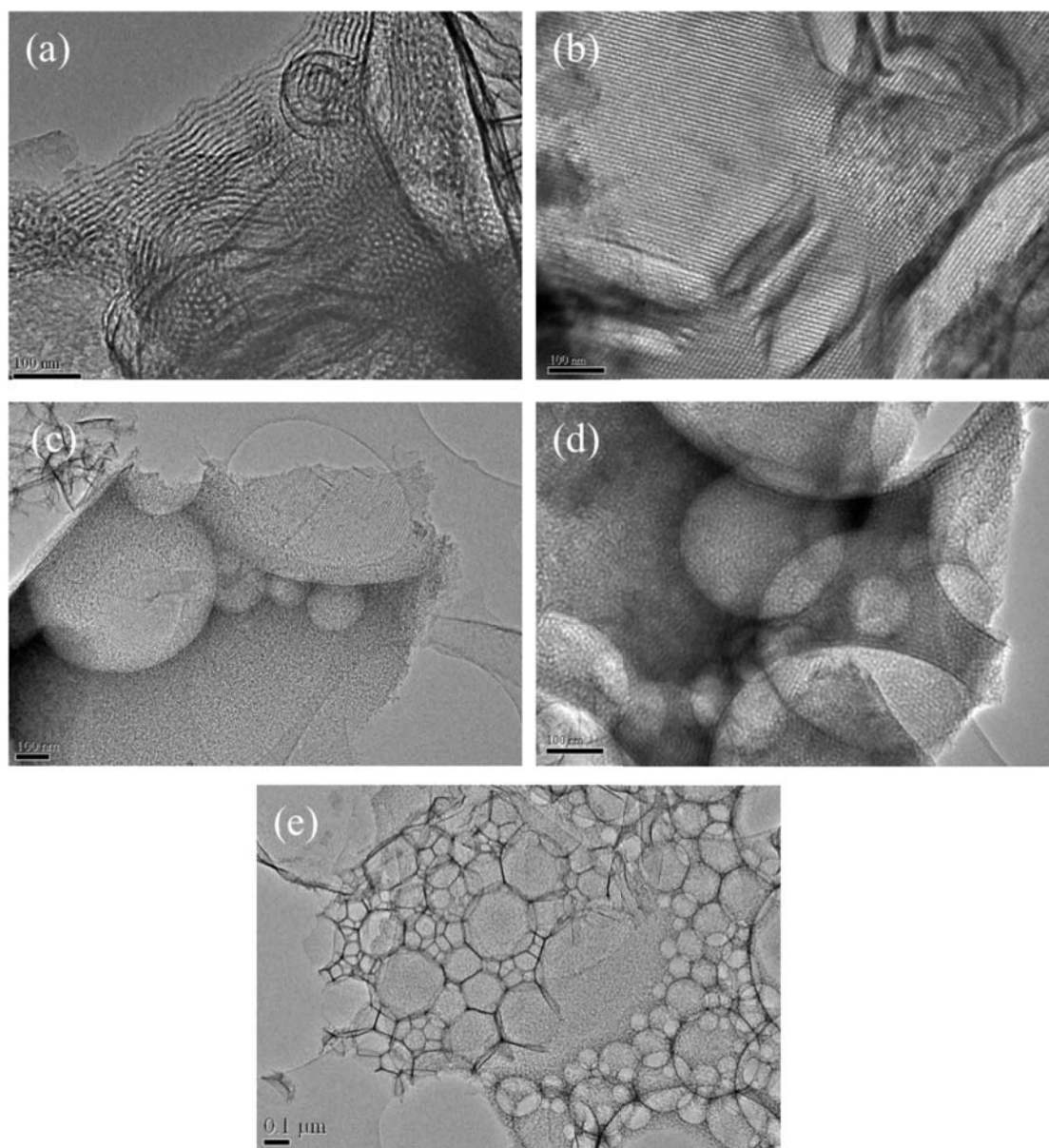


Figura III. 16. Imágenes de TEM para los materiales obtenidos con el tensioactivo B35 y con fracciones de fase dispersa de (a) 0,20 (b) 0,40, (c) 0,50, (d) 0,57 y (e) 0,75 para una cantidad constante de 1g de B35 y 3 g de solución de silicato de sodio.

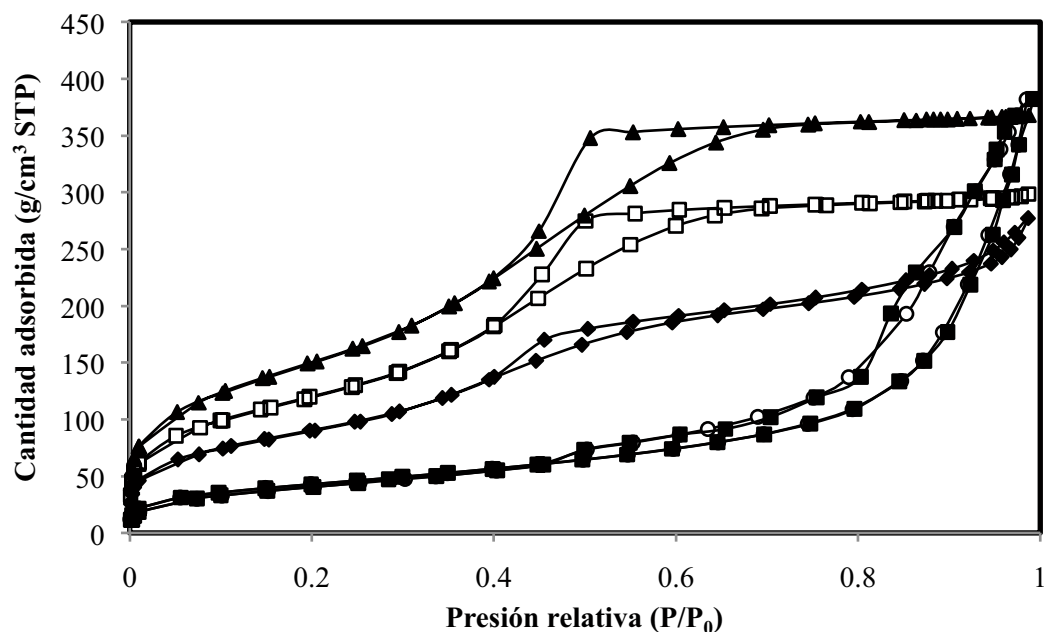


Figura III. 17. Evolución de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno para los materiales obtenidos con el tensioactivo B35 para fracciones de fase dispersa de 0,20 (triángulos), 0,40 (cuadrados blancos), 0,50 (diamantes negros), 0,57 (círculos) y 0,75 (cuadrados negros) para una cantidad constante de 1 g de tensioactivo y de 3 g de silicato de sodio.

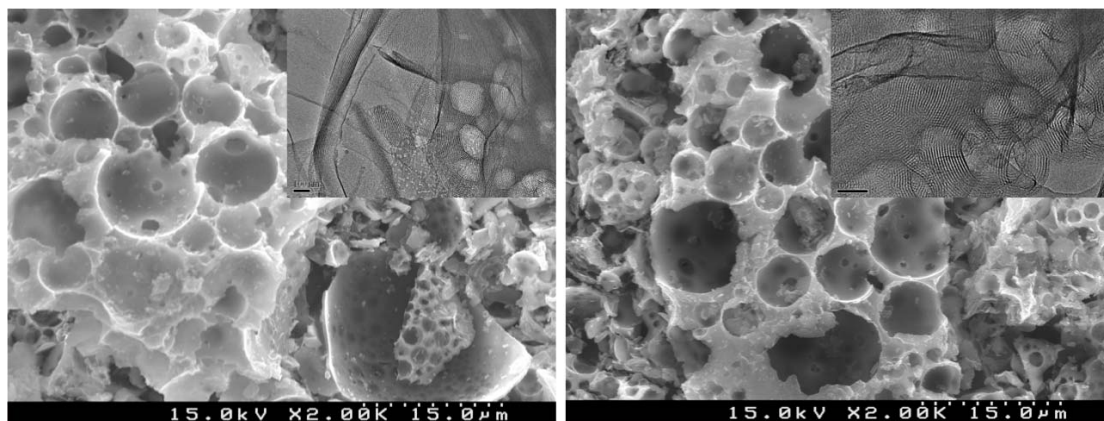


Figura III. 18. Imágenes de SEM y TEM para los materiales obtenidos con (izquierda) 0,75 g de B35 y (derecha) 2 g de B35 para una fracción de fase dispersa constante de 0,50 y 3 g de solución de silicato de sodio.

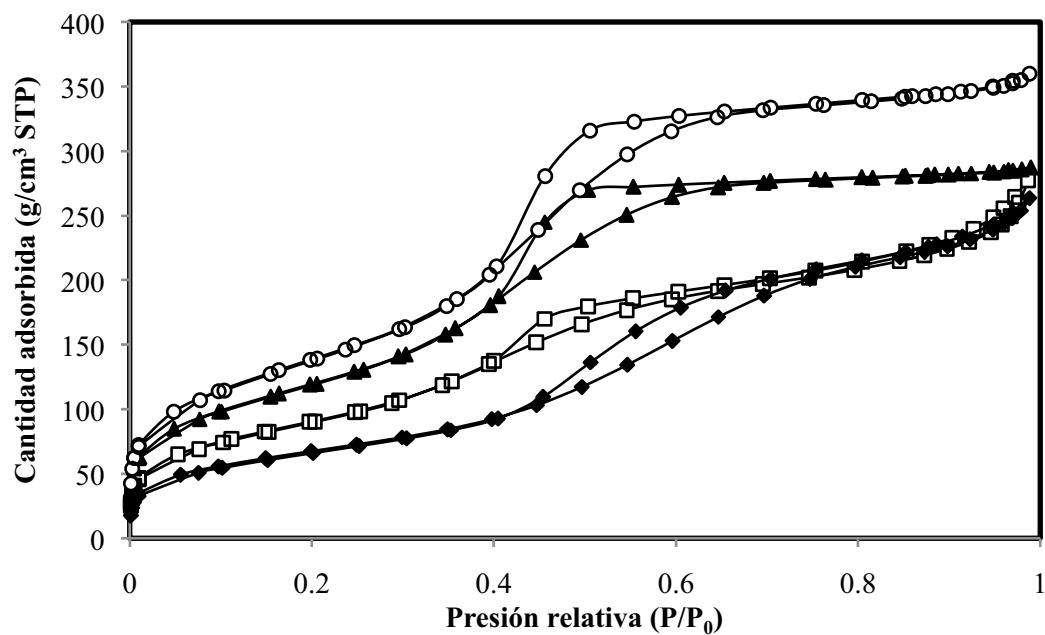


Figura III. 19. Evolución de las isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno para cantidades de B35 de 0,75 g (diamantes negros), 1 g (cuadrados blancos), 1,5 g (triángulos negros), 1,75 g (círculos blancos) para un volumen de fase dispersa del 0,50 y una cantidad de silicato de sodio de 3 g.

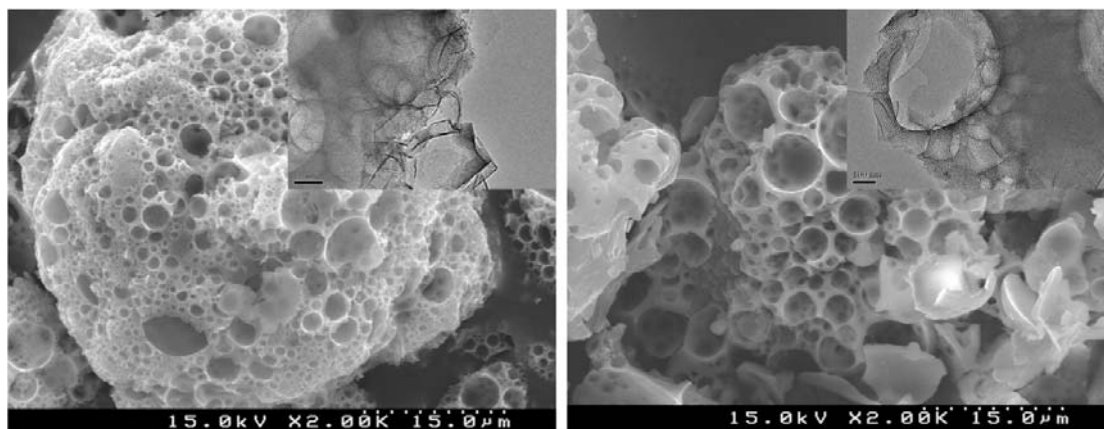


Figura III. 20. Imágenes de SEM y TEM para los materiales obtenidos con B35 (izquierda) 1 g de solución de silicato de sodio y (derecha) 5 g de solución de silicato de sodio para una fracción de fase dispersa constante de 0,50 y 1 g de tensioactivo.

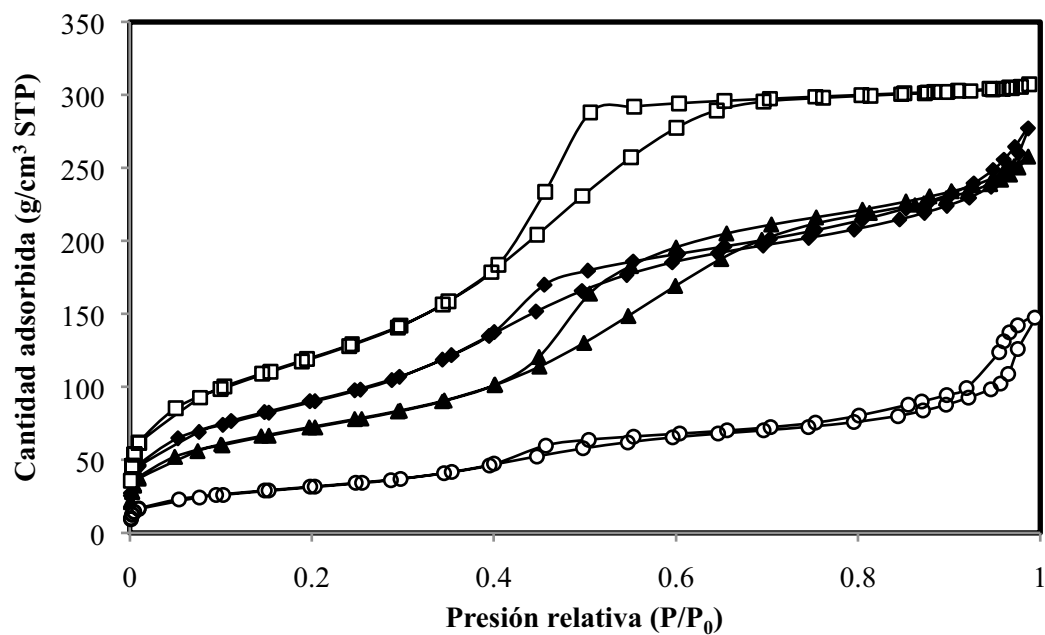


Figura III. 21. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno en función del contenido de solución de silicato de sodio para una fracción de fase dispersa de 0,50 y 1 g de B35. 2 g de silicato de sodio (cuadrados blancos), 3 g (diamantes negros), 4 g (triángulos negros) y 5 g (círculos blancos).

11. ANEXO IV: Artículos

Micro-, Meso-, and Macroporous Materials Obtained from a Highly Concentrated Emulsion of Decane/Brij 35/Water and Decane/Brij 700/Water

Esther Santamaría, Marta Cortés, Alicia Maestro, Montserrat Porras, Jose Maria Gutiérrez, and Carmen González*

Department of Chemical Engineering, Faculty of Chemistry, University of Barcelona,
Barcelona 08028, Martí i Franquès 1-11, Spain

(Received May 14, 2012; CL-120490; E-mail: carme.gonzalez@ub.edu)

Mesoporous materials have high potential for use as catalyst supports. Different formation mechanisms for mesostructured materials have already been described. In the present study, different micro-, meso-, and macroporous materials were obtained from highly concentrated emulsions, and the possibility of raw materials recovery was investigated. The materials, including that synthesized from a recovered surfactant, were tested as Nafion catalyst supports. Moreover, ordered mesoporous materials were obtained through another formation mechanism, namely, cooperative autoassembling, and the influence of the preparation and composition variables on the specific area of the materials was studied.

A number of applications for mesoporous materials have already been described in the literature, such as catalyst supports, and adsorption and encapsulation of proteins or biomolecules. Some of these applications require a combination of mesopores (e.g., those described for mesostructured materials such as MCM-41^{1,2}) and macropores that improve the diffusion of reactants and products (favoring mass transfer while reducing transport limitations). Such a combination of different pore sizes may be obtained from highly concentrated emulsions, with drops in the dispersed phase acting as templates for macropores and structures afforded by surfactant molecules acting as templates for mesopores. According to IUPAC,³ materials are considered as microporous when their pore sizes are less than 2 nm; mesoporous, 2–50 nm; and macroporous, bigger than 50 nm. The obtaining of meso- and macroporous^{3–7} materials has already been reported, but the obtaining of micro-, meso-, and macroporous materials has been barely studied.⁸ In order to obtain mesostructured materials, two formation mechanisms have been employed. The first one involves the use of a liquid crystal template (LCT)^{3,9} in which an inorganic precursor is added over a liquid crystal. The precursor polymerizes around the liquid crystal; thus, when the surfactant is removed, the liquid crystal structure becomes the net of the pores structure. The second mechanism is cooperative self-assembly (CSA)^{10–12} in which an inorganic precursor is added to a micellar solution and both interact to form the mesostructured material.

In the present study, different micro-, meso-, and macroporous materials are obtained from two different surfactants. Because of the high formation cost of materials when an LCT is used, the possibility of raw materials recovery and their reuse is studied. Mesostructured materials are formed via the CSA mechanism, and the influence of preparation and composition variables is studied.

Brij 35 (C₁₂EO₂₃), Brij 700 (C₁₈EO₁₀₀), a sodium silicate solution (26.50% SiO₂), and a Nafion polymer were supplied by Sigma Aldrich. Decane was used as the dispersed phase and was

purchased from Quimidroga. Tetraethyl orthosilicate (TEOS) was used as the silica source and was supplied by Sigma Aldrich. Ethanol (96% v/v) and HCl (37%) were purchased from Panreac. Deionized water was used in all the samples. All chemicals were used without further purification.

Small-angle X-ray diffraction scattering (SAXS) measurements were performed to determine the type of the liquid crystal phase. Measurements were performed using a small-angle X-ray camera (Hecus X-ray Systems GmbH Graz) equipped with a Siemens Kristalloflex 760 (K-760) generator. The temperature of the samples was controlled using a Peltier Anton Paar (25–300 °C) controller. The radiation wavelength was 1.54 nm.

In this study, scanning electron microscopy (SEM) (Hitachi S-4100 microscope; operating voltage: 15 keV; carbon-coated samples were used) was used to observe the morphology of the samples.

Furthermore, the samples were examined using transmission electron microscopy (TEM) (JEOL JEM-2100 microscope; acceleration voltage: 200 kV). In order to prepare samples for TEM analysis, the samples were suspended in ethanol by sonicating them for 5 min. The suspension was dropped onto a copper grid coated with a carbon film and dried at room temperature.

The specific surface areas of the samples were determined by N₂ sorption analysis performed using a Micromeritics TriStar 300 instrument at –196 °C. Prior to each measurement, the samples were degassed at 120 °C for 6 h. The specific surface areas were estimated by the BET method. The pore diameter and pore size distribution were determined from the desorption branch of the isotherm by the BJH method.¹³ The pore volume was reported as mesopore (2–50 nm) and macropore (>50 nm) volume.

The material was obtained from an emulsion (O/W), in which the continuous phase comprised a HCl solution (10%):Brij 35, 0.70:0.30. The continuous phase (W) was introduced in a jacketed vessel at 70 °C. Decane (O) was added at a constant addition speed ($q = 7.5 \text{ mL min}^{-1}$) and an agitation speed (N) of 1150 rpm until reaching 80% of the dispersed phase (decane). A strong acidic medium was needed in order to hydrolyze the TEOS; therefore, HCl was chosen because it does not break the liquid crystal structure. Van Grieken et al.¹⁴ reported lower the pH, higher the specific surface area obtained, and narrower the distribution of the material. After it was obtained, the emulsion was added dropwise to the material precursor and TEOS in a TEOS:water ratio of 1:6; the precursor polymerized around the decane droplets forming the SiO₂ structure. The emulsion acted as the template to obtain the macropores, and the emulsion droplets (decane) were removed through calcination. The mesopores were formed by the surfactant liquid crystal structure.

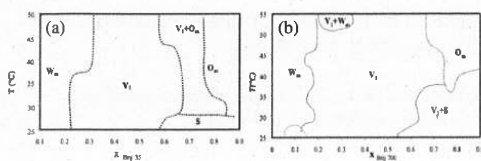


Figure 1. Phase behavior of (a) the $C_{12}EO_{23}$ /water system and (b) $C_{18}EO_{100}$ /water. V_1 indicates a micellar cubic phase, W_m a micellar solution, O_m a inverse micellar solution, S a solid-present region.

As the first step, it is mandatory to condition the support; thus, for ensuring that the support has no water, it is washed with methanol. It is then dried in an oven for 2 h at 90 °C and then left overnight in a vacuum oven at 110 °C and 10 mbar. During the soaking, the active phase of the catalyst settles on the support. In order to obtain it, the material was mixed with Nafion (13%) in an isopropanol and water mixture. The resultant mixture was mixed for 20 h and then evaporated. The material was dried overnight in an oven.

A wide bicontinuous cubic liquid crystal phase region (V_1) was found in the $C_{12}EO_{23}$ /water and $C_{18}EO_{100}$ /water systems (Figure 1). This behavior is typical of very hydrophilic surfactants and amphiphilic polymers.^{15,16}

The SAXS analysis confirmed bicontinuous structures $Pn3m$ for the system with Brij 35 and $Im3m$ for the system with Brij 700.

The obtained material was characterized through SEM in order to observe the presence of macropores (Figure 2). The specific area of the material was obtained through the BET technique. It was observed that in the material formed from Brij 700, the diameter of the macropores was approximately double that of the ones obtained from Brij 35 (this finding is consistent with the results of a previous study on emulsions characterization). Both materials provide a high density of macropores due to the highly concentrated emulsion. TEM images clearly show that an ordered structure was obtained in none of the cases. The adsorption-desorption isotherms show a shoulder shape in the first part that indicates the presence of micropores. The central part shows a typical hysteresis loop corresponding to the mesoporous materials. In both materials, the size of the mesopores is around 4 nm. The isotherm for the material obtained from Brij 700 showed an upward trend in the final part that indicates the presence of macropores, though the macroporosity of the samples was determined from the SEM images. The BET areas obtained are 907 and 670 $m^2 g^{-1}$ for the materials obtained from Brij 35 and Brij 700, respectively.

In order to develop a more economical process with high viability in the chemical industry, the recovery of a part of the used raw materials has been studied. In the present study, EtOH used in washing and the surfactant extracted with it were recovered. The recovered ethanol was analyzed through gas chromatography, revealing a purity of 95.06%.

Furthermore, the residual surfactant was also analyzed through Raman spectroscopy (Figure 3) to identify whether the recovered residue corresponded to the surfactant specter. In the figure, both specters are shown and it is easy to determine that both samples are very similar. Thus, the recovered residue was

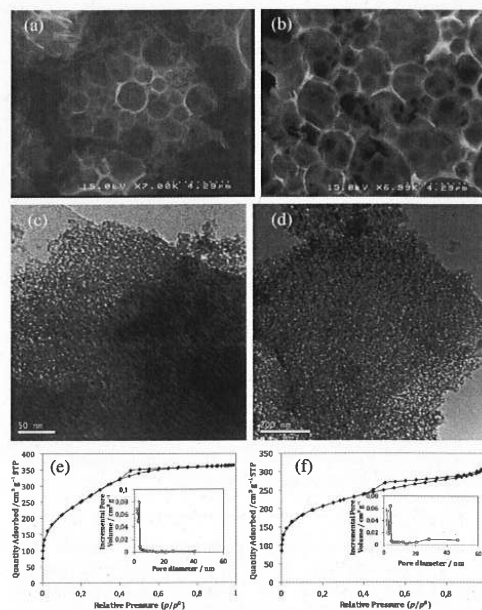


Figure 2. (a, b) TEM and (c, d) SEM images at different magnifications and (e, f) N_2 adsorption-desorption isotherms for (a, c, e) Brij 35 and (b, d, f) Brij 700.

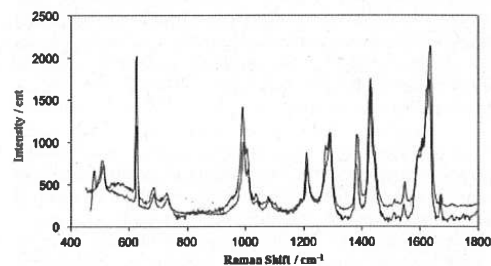


Figure 3. Raman spectra of the commercial Brij 35 (black lines) and for the recovered Brij 35 (blue line).

almost identical to a fresh commercial surfactant. 76.0% of the ethanol and 77.9% of the surfactant used initially in the first experiment were recovered.

Figure 4 shows an SEM image of the material synthesized with recovered Brij 35. In this figure, macropores could be clearly observed, and the shape of the adsorption-desorption isotherm is the same as that of the isotherm for fresh materials. The obtained area is 630 $m^2 g^{-1}$; this is slightly lower than the area for the nonrecovered material.

The material was soaked as shown in the diagram in Figure 1. The results were compared with those for soaking on commercial MCM-41. 5.9% of MCM-41 was soaked while for

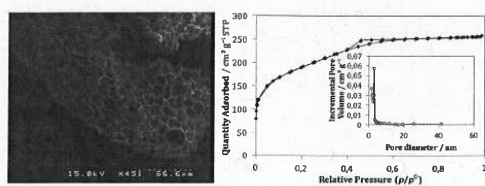


Figure 4. SEM image and N₂ adsorption-desorption isotherm with corresponding pore size distribution of a micro-meso-macroporous recovered material.

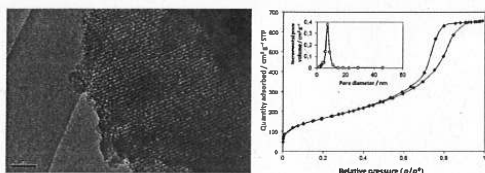


Figure 5. TEM image confirming the ordered structure of the porous and the typical mesoporous material isotherm. The composition of the sample was silicate solution 8.8 g/HCl 9.7 g/Water/57.7 g/Brij 700 3 g.

the micro-, meso-, and macroporous materials, 10.4% soaking was observed in the material obtained from Brij 35, 11.6% soaking was observed in the material obtained from Brij 700, and 9.5% soaking was observed in the material obtained from the recovered raw materials.

Ordered mesoporous materials were obtained using the CSA method. Their order was determined through TEM (Figure 5); the isotherms show the typical shape of the mesoporous material. Moreover, the influence of the composition (Figure 6) and preparation variables (Figure 7) on the specific area of the samples was also studied.

It was shown that among the composition variables, the amount of silicate is very important. The preparation variables (a minimum of 12 h in the oven at 80 °C) did not show a significant influence because otherwise the mesopores did not adopt an ordered structure.

Micro-, meso-, and macroporous materials were obtained from highly concentrated emulsions via the LCT method. Raw materials were recovered and reused to obtain a material with characteristics similar to those of fresh raw materials. When soaked with a Nafion polymer, the obtained materials showed a soaking capability twice that of commercial MCM-41 because of the presence of macropores. The mesoporous materials obtained using the CSA method had ordered pores, and through the use of emulsions, they open the possibility of obtaining a structured meso- and macroporous material. This is one of the investigations that will be pursued in the future. The mesostructured materials did not show significant differences in their properties when the preparation variables changed. However, the composition variables influenced the specific area of the obtained material.

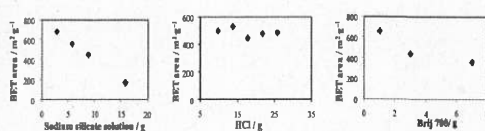


Figure 6. Influence of the composition variables in the specific area of the mesostructured material.

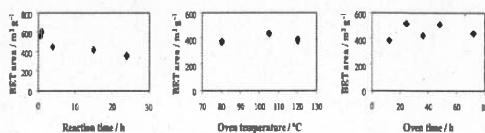


Figure 7. Influence of the preparation variables in the specific area of the mesostructured material.

Financial support from CYCYT No. CTQ2011-29336-C03-02 is gratefully acknowledged.

Paper based on a presentation made at the International Association of Colloid and Interface Scientists, Conference (IACIS2012), Sendai, Japan, May 13–18, 2012.

References

- 1 Z.-Y. Yuan, B.-L. Su, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 663.
- 2 S.-H. Kim, C.-K. Shin, C.-H. Ahn, G.-J. Kim, *J. Porous Mater.* **2006**, *13*, 201.
- 3 G. J. de A. A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4093.
- 4 S.-T. Wang, M.-L. Chen, Y.-Q. Feng, *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *151*, 250.
- 5 A. Khaleel, S. Al-Mansouri, *Colloids Surf., A* **2010**, *369*, 272.
- 6 G.-S. Shao, L. Liu, T.-Y. Ma, F.-Y. Wang, T.-Z. Ren, Z.-Y. Yuan, *Chem. Eng. J.* **2010**, *160*, 370.
- 7 A. Lemaire, B.-L. Su, *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *142*, 70.
- 8 A. Vantomme, A. Léonard, Z.-Y. Yuan, B.-L. Su, *Colloids Surf., A* **2007**, *300*, 70.
- 9 G. S. Attard, J. C. Glyde, C. G. Göltner, *Nature* **1995**, *378*, 366.
- 10 F. Zhang, Y. Meng, D. Gu, Y. Yan, Z. Chen, B. Tu, D. Zhao, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5279.
- 11 Y. Wan, D. Zhao, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2821.
- 12 V. Meynen, P. Cool, E. F. Vansant, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *125*, 170.
- 13 E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373.
- 14 R. van Grieken, J. A. Melero, G. Calleja, *An. R. Soc. Esp. Fis. Quim.* **2003**, *31*.
- 15 K. Shigeta, U. Olsson, H. Kunieda, *Langmuir* **2001**, *17*, 4717.
- 16 N. Kanei, K.-i. Watanabe, H. Kunieda, *J. Oleo Sci.* **2003**, *52*, 607.



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Chemical Engineering Journal

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cejChemical
Engineering
Journal

A novel approach to the industrial preparation of mesostructured silica: Use of ion exchange resin and study of the effect of composition variables



E. Santamaría*, A. Maestro, M. Porras, J.M. Gutiérrez, C. González

Department of Chemical Engineering, Faculty of Chemistry, University of Barcelona, Barcelona 08028, Martí i Franqués 1-11, Catalonia, Spain

HIGHLIGHTS

- New industrial fabrication process much more viable than the proposed synthesis for mesostructured materials until now.
- Use of acid ion exchange resins in order to obtain silica mesostructured materials.
- Influence of the composition variables (surfactant and precursor concentrations).

ARTICLE INFO

Article history:

Received 20 December 2012

Received in revised form 24 March 2013

Accepted 8 April 2013

Available online 18 April 2013

Keywords:

Silica

Ion exchange resin

Mesostructured material

ABSTRACT

Structured mesoporous silica was successfully synthesized using ion exchange resin as proton source to avoid the use of HCl during the synthesis and preventing the ions being freed in the media. The material was obtained from sodium silicate solution, which acts as a silica source and poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) (EO₁₉PO₃₉EO₁₉ denoted as P84) was used as structure-directing agent. The influence of two composition variables was studied: the ratio of silica used and the ratio of surfactant. The obtained materials were characterized through, SEM, TEM, SAXS and nitrogen adsorption-desorption isotherms. The use of sodium silicate solution as silica source instead of TEOS or TMOS and the possibility to obtain a material through an ion exchange resin is important from an application point of view due to relative cheap raw materials and equipments. The process using the ion exchange resins has around 65% of efficiency respect to Si source, which is an important data not reported in other papers, and it must be considered when planning an industrial approach to obtain these structured materials.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Since the discovery of the ordered mesoporous material by the “Mobil Research and Development Corporation” many surfactants have been studied as structure-directing agents to synthesize novel mesoporous molecular sieves with well-defined pore size (2–10 nm) and high surface area [1,2]. The surfactant aggregates as self-assembled templates to develop new mesoporous materials with a variety of textures and structures [3]. These porous materials have attracted attention because of the wide variety of applications they are suitable for, and are of special interest in the preparation of catalysts and drug delivery systems, for example [4–6].

However, before developing these applications it is important to tailor the pore size diameter. The most used route to obtain mesostructured materials is the Cooperative Self-Assembly (CSA)

pathway [3,7,8]. In this route, formation of ordered mesoporous materials is determined by the interaction between precursor and surfactant molecules. When the concentration of surfactant is above its critical micellar concentration (CMC), it aggregates, depending on the experimental conditions, forming spherical micelles, rod-like micelles, etc. When a silica source is added, usually silicon alkoxide precursors like TEOS, and through a hydrothermal treatment at relatively high temperature, precursor and surfactant cooperate and condensate to form a material with an ordered structure. After the condensation, the surfactant can be removed by calcination, extraction, etc.

As reported by other authors [9–11] TEOS is quite expensive, and therefore its use represents a material cost disadvantage for producing mesostructured materials. Another flaw for TEOS in front of sodium silicate is the production of ethanol as a reaction sub product. Efforts have been devoted to reduce the cost in last decade by using inexpensive sodium silicate as a silica source to replace TEOS [12].

* Corresponding author. Tel.: +34 679972602.

E-mail address: esthersantamaria@ub.edu (E. Santamaría).

Table 1

List of the carried out experiments: specific surface area (S_{BET}), and pore diameter (ϕ) as a function of the surfactant quantity and the sodium silicate amount.

Experiment number	Water (W) (g)	P84 (S) (g)	Sodium silicate solution (SS) (g)	S_{BET} (m^2/g)	ϕ (nm)
1	30	0.25	2	168	7.14
2	30	0.40	2	289	4.13
3	30	0.50	2	485	5.37
4	30	0.60	2	211	4.42
5	30	0.75	2	90	11.44
6	30	1.00	2	95	15.43
7	30	0.50	1	536	4.36
8	30	0.50	3	456	5.40
9	30	0.50	4	278	5.23

Our approach is based on the CSA method where sodium silicate and P84 cooperate to form the mesostructure based on an electrically S^0I^0 assembly pathway, where S^0 is a nonionic surfactant (P84) and I^0 represents the electrically neutral silicic acid. Silicic acid was formed from sodium silicate through the use of an ion exchange resin, which was reported before by Alexander [13] who obtained monosilicic acid at pH 3 from sodium metasilicate. Other studies shown that the use of ion exchange resins is an easy method to produce colloidal silica with an homogeneous nucleation rate [14,15]. However, the use of ion exchange resin has not been reported for the formation of ordered mesoporous materials.

The great advantage of the S^0I^0 pathway [16,17] is that it relies on H-bonding between S^0 and I^0 and circumvents charge matching constraints. Consequently the pathway affords more fully cross-linked framework structures in comparison to mesostructures formed through electrostatic S^+I^- and $S^0(H^+X^-)$ pathways [18].

In CSA method, an acid is added to the solution, usually HCl in order to reach $\text{pH} \leq 2$ [19,20] to improve the condensation reaction, because in the range of pH 2–4 the silica polymerization is very slow [21]. The Na^+ cations from the sodium silicate remain free in the media so they must be removed washing the material with ethanol: HCl mixtures. By means of an ion exchange resin the use of HCl during the synthesis is not required because the resin is previously charged with H^+ and these cations are changed with the Na^+ cations freed by the sodium silicate. And excess of resin is used in order to ensure that all the Na^+ are removed from the media. Therefore the resulting material does not need to be washed.

The chance of using ion exchange resins to produce mesostructured silica opens the door to a new industrial fabrication process which seems more viable than the proposed synthesis proposed until now.

In this work, the influence of the composition variables (surfactant and precursor concentrations) on the specific area, as well as on the pore diameter was studied in order to determine the most

favorable conditions to obtain mesostructured materials using a cation exchange resin as a source of H^+ .

2. Materials and methods

2.1. Materials

The triblock copolymer of poly(ethylene oxide)-b-poly(propylene oxide)-b-poly(ethylene oxide) Pluronic P84, $(\text{EO})_{19}(\text{PO})_{39}(\text{EO})_{19}$ was supplied by Sigma Aldrich. Sodium silicate solution ($\text{Na}_2\text{O} \sim 10.6\%$ and $\text{SiO}_2 \sim 26.5\%$) was used as a silica source and was supplied by Sigma Aldrich. Sodium hydroxide ($>98\%$) and HCl (37%) were purchased from Panreac. Deionized water was used in all samples. All chemicals were used without further purification. Ion exchange resin Amberlyst 15 with a total capacity $\geq 1.7 \text{ mmol/mL}$ and particle size of 0.355–1.18 mm supplied from Merck was used in all the experiments.

2.2. Methods

2.2.1. Ordered mesoporous silica material preparation

First of all, water and surfactant were mixed and kept under stirring at 50°C to ease the melt of the surfactant until a clear solution was obtained. Then 100 g of an ion exchange resin were added to the water and surfactant solution. Later on, a sodium silicate solution ($\text{Na}_2\text{O} \sim 10.6\%$ and $\text{SiO}_2 \sim 26.5\%$) was added drop by drop. The resulting slurry was stirred, so the Na^+ of the sodium silicate solution substituted the H^+ on the exchange sites of cation resin. The 100 g of resin provided an excess of exchange sites in order to assure the complete removing of Na^+ from the solution. The pH was measured and it was stable after 15 min approximately, indicating that the ion-exchange was complete. The slurry was filtered in order to separate the ion exchange resin from the liquid. The filtered liquid, which did not have condensed silica yet, was placed in an oven at 100°C during 24 h in order to allow the silicate condensation producing a white precipitate that corresponds to the ordered mesoporous material.

After that, the material was filtered and dried up and calcined at 550°C during 5 h in order to eliminate the residual surfactant. The final look of the material was a white colored powder.

After the material preparation the resin was washed with water, and treated with a NaOH (1 M) solution to solve the remaining silica. After that and previously at each experiment the resin was regenerated with H^+ using HCl (1 M) solution. Finally, the resin was washed again with deionized water.

2.2.2. Characterization

2.2.2.1. Scanning electron microscopy (SEM). SEM (HITACHI S-4100 with carbon-coated operated at 15 keV) was used to observe the morphology of the samples.

2.2.2.2. Transmission electron microscopy (TEM). The samples were examined by TEM (JEOL JEM-2100 microscope with the acceleration voltage of 200 kV). In order to prepare the sample for TEM analysis, it was suspended in ethanol by 5 min sonication. The suspension was dropped onto a copper grid coated with carbon film and dried at room temperature.

2.2.2.3. SAXS measurements. Small-angle X-ray diffraction scattering (SAXS) measurements were used to determine the type of liquid crystal phase. Measurements were performed in a Hecus X-ray Systems GMBH Graz, equipped with a Siemens Kristalloflex 760 (K-760) generator. Temperature of the samples was fixed by a Peltier Anton Paar ($25\text{--}300^\circ\text{C}$) controller. Radiation wavelength was 1.54 nm.

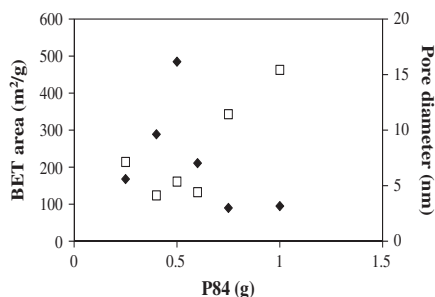


Fig. 1. Specific surface area (black points) and mesopores diameter (white squares) as a function of the quantity of surfactant for 30 g of water and 2 g of sodium silicate.

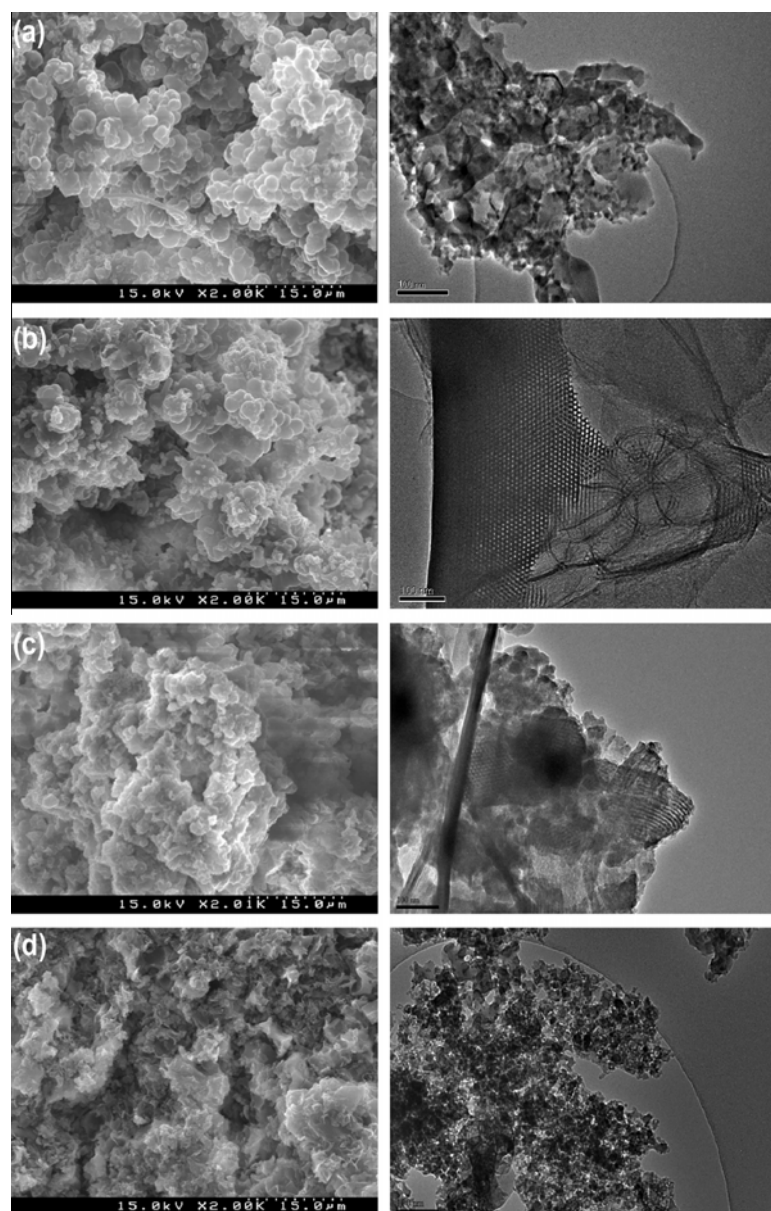


Fig. 2. SEM (left) and TEM (right) images for the obtained material using (a) 0.25 g of P84 (b) 0.50 g of P84 (c) 0.75 g of P84 and (d) 1.00 g of P84 and a constant weight of 2 g of sodium silicate solution and 30 g of water.

2.2.2.4. N_2 -sorption analysis. The specific surface area, mean pore diameter and pore volume of the meso-macroporous silica materials were determined by N_2 -sorption analysis using a Micromeritics Tristar 300 instrument at -196°C . Prior to each measurement, the samples were degassed at 120°C for 6 h. The specific surface areas were estimated by using BET method. The pore diameter and the pore size distribution were determined by the BJH method from the adsorption branch of the isotherm.

3. Results

A series of experiments have been carried out (Table 1) in order to study the influence of the different composition variables on the specific surface of the obtained materials, as well as their influence on the pore diameter. In order to find out the best rate water/surfactant/sodium silicate solution ratio (W/S/SS) the amount of water

was kept constant and a set of experiments was carried out varying the surfactant weight and the amount of the sodium silicate solution. First of all, surfactant weight was changed from 0.25 to 1.00 g keeping constant the sodium silicate value in 2 g (Table 1). The same process was used to study the influence the weight of sodium silicate solution using 0.50 g of P84, corresponding to the best surfactant concentration found in the previous series of experiments (see Table 1).

The synthesis had around a 65% of efficiency, which means that the 65% of the used Si is incorporated in mesoporous material.

3.1. Influence of the surfactant concentration

Several experiments were been carried out in order to obtain the ratio of water/P84/sodium silicate in which it is possible to get mesoporous materials with ordered mesopores. These

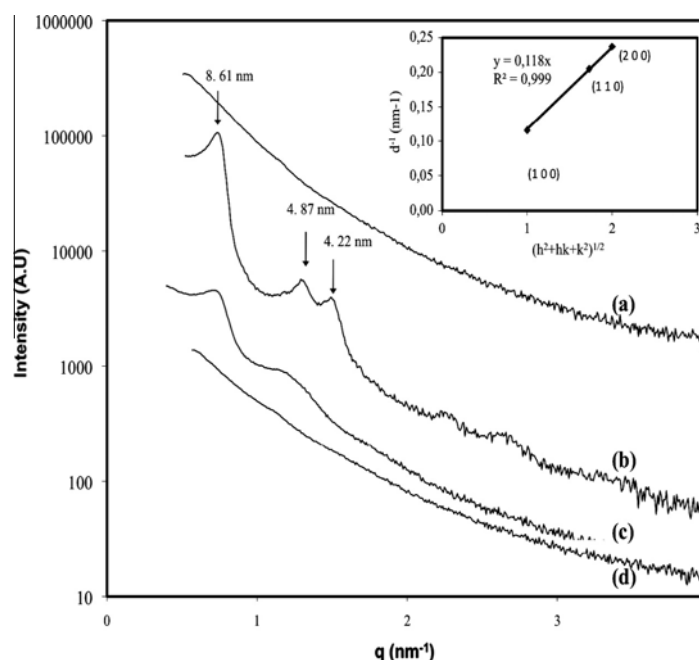


Fig. 3. SAXS pattern for the material with (a) 0.25 g of P84 (b) 0.50 g of P84 (c) 0.75 g of P84 and (d) 1.00 g of P84 and 2 g of sodium silicate solution. Indexing of SAXS peaks for the SAXS pattern of 0.50 g of P84.

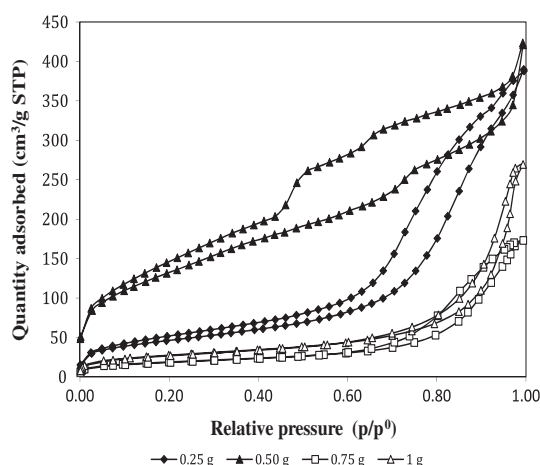


Fig. 4. Evolution of the nitrogen adsorption-desorption isotherm with the surfactant concentration a constant amount of 30 g of water and of 2 g of sodium silicate solution.

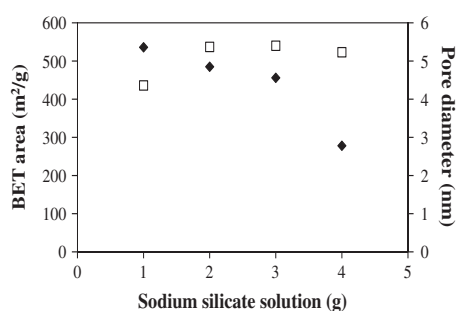


Fig. 5. Specific surface (black diamonds) and mesopores diameter (white squares) as a function of the weight of sodium silicate solution solution for 30 g of water and 0.50 g of surfactant.

experiments were been done using a constant quantity of sodium silicate solution of 2 g and 30 g of water, changing the weight of surfactant.

In Fig. 1 a maximum can be observed for the material BET area corresponding to the ratio water/P84/sodium silicate W:30 g/S:0.50 g/SS:2 g. For the mesopore diameter a minimum seems to appear at this ratio. Fig. 2 shows SEM and TEM images for the materials. If the surfactant concentration was 0.25 g the material did not present ordered pores. It seems to indicate that there were not enough surfactant molecules to cooperate with the sodium silicate, and it condensed in an amorphous way. From TEM image for W:30 g/S:0.50 g/SS:2 g it can be appreciated the typical honey-comb arrangement of mesopores that indicates the hexagonal mesostructure of the obtained material.

For the materials synthesized using a surfactant ratio higher than W:30 g/S:0.75 g/SS:2 g, TEM images show zones with ordered mesopores and zones without ordered structure (TEM image for Fig. 2c). For a ratio of W:30 g/S:1 g/SS:2 g no ordination is observed. It seems that there exists an optimum around 0.50 g of surfactant. Above this value, the ordered zone is progressively lost and the mean pore diameter increases.

Through SEM it can be observed that the morphology of the materials is similar for all samples and independent of the pores structuration.

Fig. 3 confirms the structure for the obtained materials. SAXS pattern confirmed TEM images about the mesopores structure. For the 0.25 g and 1.00 g the patterns presented no peaks indicating they were disordered materials. For the material synthesized using 0.50 g of P84 in addition to a sharp peak at 8.61 nm, two peaks at 4.87 nm and 4.22 nm were detected on the SAXS pattern. The presence of these two peaks is suggests of a hexagonal organization of the channels. According to the Bragg's rule, the unit cell dimension (a_0), which is the sum of the pore diameter and the thickness of the pore wall can be deduced and it is about 8.74 nm for the experiment using 0.50 g of surfactant and 2 g of sodium silicate solution. The pore order was progressively lost while the surfactant concentration increased as the SAXS pattern shows for 0.75 g of P84. For this sample, two broad peaks can be observed.

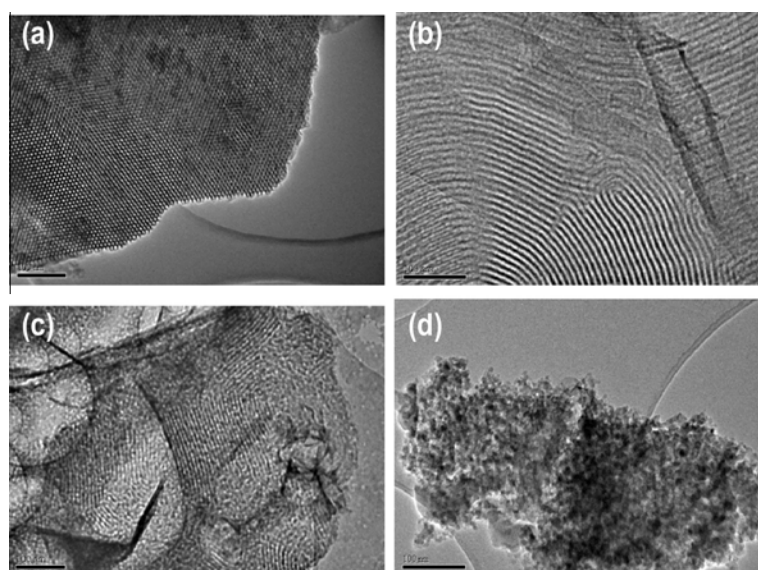


Fig. 6. TEM images for (a) 1 g of sodium silicate solution, SS (b) 2 g of SS (c) 3 g of SS and (d) 4 g of SS for constant weights of 30 g of water and 0.50 g of surfactant.

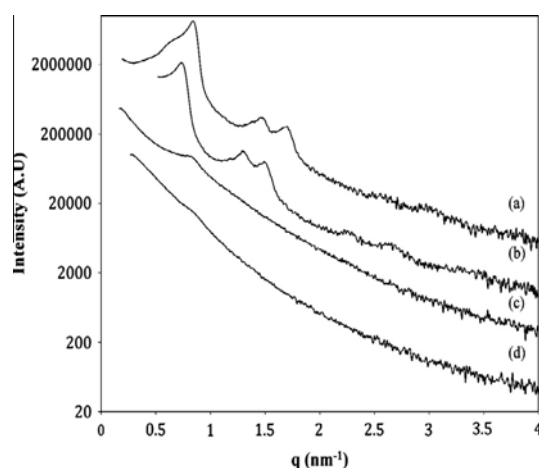


Fig. 7. SAXS pattern for the material with (a) 1 g SS (b) 2 g of SS (c) 3 g of SS and (d) 4 g of silicates, 30 g of water and 0.50 g of P84.

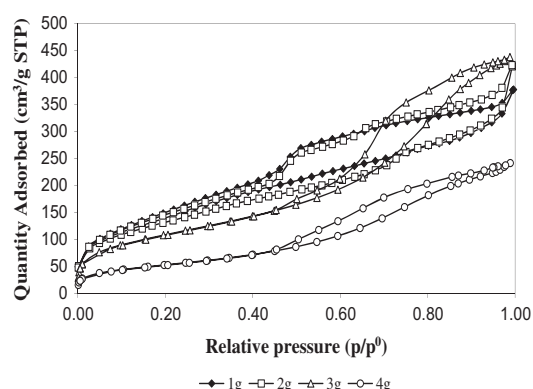


Fig. 8. Evolution of the nitrogen adsorption–desorption isotherm with the sodium silicate concentration for a constant amount of water of 30 g and 0.50 g of P84.

For 1 g no peaks appear, indicating that the structure is completely lost, according to TEM images on Fig. 2.

According to the results, Schulz-Ekloff et al. [22] reported a poor hexagonal arrangement of the materials when the surfactant

concentration was high with the polymerization of the silica source into solid amorphous silica. In our opinion, in order to obtain a hexagonal structure, polymerization should occur at condensation nuclei growing in one dimension, forming long cylinders that arrange in a hexagonal package. The number of condensation nuclei for the CSA route depends on the surfactant concentration. When the concentration of surfactant is high, at fixed sodium silicate and water, many condensation nuclei appear simultaneously and they probably cannot grow very much, and only short cylinders can be formed that cannot arrange in an ordered way.

Fig. 4 shows the evolution of the nitrogen adsorption–desorption isotherm with the surfactant ratio (W:30 g/S:0.25–1 g/SS:2 g). It can be observed that for the experiments with 30 g/0.25 g/2 g and 30 g/0.50 g/2 g the isotherm shape is like type IV, typical from the mesoporous materials, and for both hysteresis cycles are broader. The broader hysteresis loop the more presence the mesopores indicating an optimum around 0.5 g of surfactant, according to BET results. Moreover, TEM and SAXS data show that the most ordered structure was obtained when 0.5 g of surfactant was used.

3.2. Influence of the sodium silicate concentration

Experiments were carried out in order to study the influence of the quantity of sodium silicate in the properties of the mesostructured materials. These experiments have been done using 30 g of water and 0.50 g, of surfactant corresponding with the specific maximum surface found in Fig. 1. The studied ratio was W:30 g/S:0.5 g/SS:1–4 g. The use of less sodium silicate was not possible due the low weight of material obtained.

The more sodium silicate was added the smaller specific area the material had (Fig. 5). In all cases the materials presented ordered mesopores with diameters was between 4 and 6 nm.

Fig. 6 shows TEM images for the evolution of the materials when the sodium silicate ratio was increased. Using 1 g and 2 g of sodium silicate solution the materials presented a high ordered level, as SAXS patterns (Fig. 7a and b) supported. The patterns presented three peaks corresponding to a hexagonal pore arrangement. Fig. 6c shows the mesochannel of the material, but the SAXS pattern corresponding with this material only presented one broad peak, indicating that the order was partial. When 4 g of sodium silicate was used, no order was evidenced in the TEM image neither in SAXS pattern. It can be observed that an excess of precursor de-

creases the specific area of the material. This behavior was previously reported by Stébe et al. [23], when a nonionic fluorinated surfactant-based system was used according to these authors, when high amounts of precursor are used we can assume that only a part of the silica interacts with the surfactant to form the channel arrangement while the rest precipitates to form an amorphous silica phase.

Fig. 8 shows the evolution of the nitrogen adsorption–desorption isotherm with the sodium silicate concentration. It can be observed that the isotherms are very similar in shape, and the isotherm corresponding to 4 g of sodium silicate solution is below the others, because the specific surface area of the material is about 300 m²/g while the materials with less sodium silicate have specific surfaces areas around 500 m²/g. Here again, we can conclude that the excess of sodium silicate precipitates in an amorphous way and, therefore, the more SS, the less proportion of structured mesopores is present in the sample, decreasing its surface specific area.

If results obtained in the study of surfactant concentration influence are combined with those where the sodium silicate concentration effect is studied, we could conclude that the most important factor, which determines the arrangement of pores, is the concentration of surfactant, which presents an optimum around 0.50 g in 30 g of water. If an excess of SS is used, it precipitates in an amorphous way, reducing the proportion of ordered structure in the sample. Table 1 seems to show that the concentration of surfactant is much more determinant than the ratio surfactant/sodium silicate solution, since experiments 6 and 7 have the same S/SS ratio and very different mean pore size. In experiment 6 the concentration of surfactant is too high, there are too many condensation nuclei and, therefore, they cannot properly grow in one dimension, as they are too close and disturb each other, preventing the one-dimensional growing. In experiments 1 and 9 the same S/SS ratio is used too, but in experiment 1 the amount of surfactant is too low, and probably the condensation nuclei are too diluted to arrange together in an ordered structure.

4. Conclusions

In this paper mesoporous materials have been obtained by CSA method, using sodium silicate as silica source. Since it is much cheaper than others used traditionally, like TEOS. Moreover, unlike TEOS, during polymerization of the silica the sodium silicate does not give off ethanol, which can break the network of mesopores losing the ordered arrangement. The most relevant point of this work is the use of an ion exchange resin to obtain mesostructured materials that prevents the presence of free ions in the media and, consequently, no washing is required. Moreover, the study of the influence of composition variables in the specific area and pore size shows that an optimum of surfactant concentration exists at fixed weights of water and silicate. In our opinion, above this optimum an excess of surfactant leads to the presence of too many condensation nuclei, that are too close from each other. The high concentration of these nuclei disturbs their one-dimensional growth, forming too short cylinders or just agglomerates that cannot arrange in an ordered way. Below this optimum, these nuclei seem to be too diluted to arrange together in a hexagonal configuration. The S/SS ratio has also an effect on the structure of the samples. A too low ratio, i.e. an excess of silicate, produces a decrease of the region with ordered mesopores and a decrease of specific area, probably due to the fact that only a part of the silicate cooperates with the surfactant, the rest being precipitated as an amorphous silica phase. If the S/SS ratio is too high, there is not enough silicate to form long cylinders, therefore only short ones form, resulting in a disordered structure.

Acknowledgements

This study would not have been possible without the financial support from the Spanish Ministry of Science and Innovation (MICINN) within the framework of the Project CTQ2011-29336-C03-02. Thanks to SAXS measurements done by the Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). To Mr. Jonathan Miras, Mrs. Maria Martínez and Dr. Jordi Esquena for their advice with SAXS results.

References

- [1] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.S. Beck, Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism, *Nature* 359 (1992) 710.
- [2] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCulle, J.B. Higgins, J.L. Schlender, A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834–10843.
- [3] Y. Wan, D. Zhao, On the controllable soft templating approach to mesoporous silicates, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2821–2856.
- [4] S. Ting Wang, M.L. Chen, Y. Feng, A meso-macroporous borosilicate monoliths prepared by a sol–gel method, *Microporous Mesoporous Mater.* 151 (2012) 250–252.
- [5] A. Khaleel, S.A. Mansouri, Meso-macroporous G-alumina by template-free sol-gel synthesis: The effect of the solvent and acid catalyst on the microstructure and textural properties, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 369 (2010) 272–280.
- [6] A. Lemaire, B.A.L. Su, Highly spongy hierarchical structured meso-macroporous aluminosilicates with high tetrahedral aluminum content and 3D interconnectivity from a single-source molecular precursor (sec-BuO)₂-Al-O-Si(OEt)₃: Effect of silicon co-reactant, *Microporous Mesoporous Mater.* 142 (2011) 70–81.
- [7] J. Galo, A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, Chemical strategies to design textured materials: from microporous and mesoporous oxides to nano networks and hierarchical structures, *Chem. Rev.* 102 (2002) 4093–4138.
- [8] V. Meynen, P. Cool, E.F. Vansant, Verified syntheses of mesoporous materials, *Microporous Mesoporous Mater.* 125 (2009) 170–223.
- [9] D. Pan, L. Tan, K. Qian, L. Zhou, Y. Fan, C. Yu, X. Bao, Synthesis of highly ordered and hydrothermally stable mesoporous materials using sodium silicate as a precursor, *Mater. Lett.* 64 (2010) 1543–1545.
- [10] J. Kim, G.D. Stucky, Synthesis of highly ordered mesoporous silica materials using sodium silicate and amphiphilic block copolymers, *Chem. Commun.* (2000) 1159–1160.
- [11] E. Santamaría, M. Cortes, A. Maestro, M. Porras, J.M. Gutierrez, C. Gonzalez, *Chem. Lett.* 41 (2012) 1041–1043.
- [12] J. Shah, S. Kim, T.J. Pinnavaia, A versatile pathway for the direct assembly of organo-functional mesostructures from sodium silicate, *Chem. Commun.* (2004) 572–573.
- [13] G. B. Alexander, The preparation of monosilicic acid, *J. Am. Chem. Soc.* (1953) 2887–2888.
- [14] A. Yoshida, The colloidal chemical of silica advance in chemistry series 234, Oxford university press, Oxford, 1994, pp. 51–62.
- [15] M. Tsai, The study of formation colloidal silica via sodium silicate, *Mater. Sci. Eng. B106* (2004) 52–55.
- [16] P.T. Tanev, T.J. Pinnavaia, Mesoporous silica molecular sieves prepared by ionic and neutral surfactant templating: a comparison of physical properties, *Chem. Mater.* 8 (1996) 2068–2079.
- [17] T.R. Pauly, T.J. Pinnavaia, Pore size modification of mesoporous hms molecular sieve silicas with wormhole framework structures, *Chem. Mater.* 13 (2001) 987–993.
- [18] Q.S. Hue, D.I. Margolese, U. Ciesla, P.Y. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P.M. Petroff, F. Schuth, G.D. Stucky, Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials, *Nature* 368 (1994) 317–321.
- [19] D.Y. Zhao, J.L. Feng, Q.S. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Å Pores, *Science* 279 (1998) 548–552.
- [20] D.Y. Zhao, Q.S. Huo, J.L. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 6024–6036.
- [21] V.N. Romannikov, M.S. Melgunov, A.N. Shmakov, M.E. Malyshev, A.N. Vodennikov, V.B. Fenelonov, Physicochemical features of formation of silicate porous mesophases, *Russ. Chem. Bull.* 57 (2008) 29–35. International Edition.
- [22] G. Schulz-Ekloff, Rathousky, A. Zukal, Controlling of morphology and characterization of pore structure of ordered mesoporous silicas, *Microporous Mesoporous Mater.* 27 (1999) 273–285.
- [23] F. Michaux, M.J. Stébe, J.L. Blin, Systematic investigation of the synthesis parameters driving the preparation of mesoporous materials using nonionic fluorinated surfactant, *Microporous Mesoporous Mater.* 151 (2012) 201–210.

Ms. No.: JSSC-13-927R1

Title: Meso-macroporous silica as controlled drug release system

Corresponding Author: Prof. Esther Santamaria

Authors: Alicia Maestro; Montserrat Porras; Jose María Gutiérrez; Carme González

Dear Prof. Santamaria,

We are pleased to inform you that your manuscript referenced above has been accepted for publication in the Journal of Solid State Chemistry.

Many thanks for submitting your fine paper to the Journal of Solid State Chemistry. We look forward to receiving additional papers from you in the future.

When your paper is published on ScienceDirect, you want to make sure it gets the attention it deserves. To help you get your message across, Elsevier has developed a new, free service called AudioSlides: brief, webcast-style presentations that are shown (publicly available) next to your published article. This format gives you the opportunity to explain your research in your own words and attract interest. You will receive an invitation email to create an AudioSlides presentation shortly. For more information and examples, please visit <http://www.elsevier.com/audioslides>.

With kind regards,

Mercouri G. Kanatzidis, Ph.D.

Editor-in-Chief

Journal of Solid State Chemistry

Journal of Solid State Chemistry, Editorial Office

Elsevier

525 B Street, Suite 1900

San Diego, CA 92101-4495

USA

Fax: (619) 699-6700

E-mail: jssc@elsevier.com

Controlled release of ibuprofen by meso-macroporous silica

Santamaría E*, Maestro A , Porras M , Gutiérrez J.M , and González C.

Department of Chemical Engineering, Faculty of Chemistry, University of Barcelona, Barcelona 08028, Martí i Franqués 1-11, Catalonia, Spain

*e-mail: esthersantamaria@ub.edu

ABSTRACT

Structured meso-macroporous silica was successfully synthesized from an O/W emulsion using decane as a dispersed phase. Sodium silicate solution, which acts as a silica source and a poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) (EO₁₉PO₃₉EO₁₉) denoted as P84 was used in order to stabilize the emulsion and as a mesopore template. The materials obtained were characterized through transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM), small-angle X-ray diffraction scattering (SAXS) and nitrogen adsorption-desorption isotherms. Ibuprofen (IBU) was selected as the model drug and loaded into ordered meso-macroporous materials. The effect of the materials' properties on IBU drug loading and release was studied. The results showed that the loading of IBU increases as the macropore presence in the material is increased. The IBU adsorption process followed the Langmuir adsorption isotherm. A two-step release process, consisting of an initial fast release and then a slower release was observed. Macropores enhanced the adsorption capacity of the material; this was probably due to the fact that they allowed the drug to access internal pores. When only mesopores were present, ibuprofen was probably adsorbed on the mesopores close to the surface. Moreover, the more macropore present in the material, the slower the release behaviour observed, as the ibuprofen adsorbed in the internal pores had to diffuse along the macropore channels up to the surface of the material. The material obtained from a highly concentrated emulsion was functionalized with amino groups using two methods, the post-grafting mechanism and the co-condensation mechanism. Both routes improve IBU adsorption in the material and show good behaviour as a controlled drug delivery system.

Keywords: Meso-macroporous material, silica, ibuprofen controlled release.

1. INTRODUCTION

Ordered mesoporous materials refer to materials with pore diameters in the 2–50 nm range possessing long-range order [1]. These materials possess unique structural characteristics and offer a wide range of potential applications. While searching for new high -urface area and ultra-large pore catalytic materials, scientist at Mobil Copr discovered that some of their synthetic procedures yielded solid, powdery products characterized by the presence of regular, ordered pores with diameters from 1.5 to over 10 nm and a high surface area [2,3]. Different structures can be obtained by carefully choosing the template, normally a surfactant. Surfactants act as structure-directing agents, so a surfactant chain-length variation may result in an increase or decrease of the mesopore sizes obtained.

Since the discovery of ordered mesoporous materials, many surfactants have been studied as potential structure-directing agents. The surfactant aggregates are used as templates to develop mesoporous materials with a variety of textures and structures [4]. These porous materials have attracted attention because of the wide variety of applications they are suitable for, and are particularly useful for the preparation of catalysts, drug delivery systems, sensors and chromatographic materials [5-7].

The incorporation of macropores in mesoporous materials combines the benefits of the mesoporous and the macroporous structures [8]. The addition of macropores can improve the efficiency of mesoporous materials as they enhance mass transport and reduce diffusion limitations [9-11]. In these materials, the macropores act as channels and facilitate the transport of molecules that have to be adsorbed in the mesopores. It has been demonstrated that hierarchical materials containing both interconnected macroporous and mesoporous structures have enhanced properties compared to materials with uniform pores. This is due to the increased mass transport through the material and maintenance of a specific surface area on the level of mesopore systems [12].

Various authors [13-14] have cited a very popular method for preparing macroporous materials, i.e. the emulsion-templating approach. Emulsions are defined as dispersions of a liquid (dispersed phase) inside another immiscible liquid (continuous phase). In order to obtain meso-macroporous materials, the continuous phase of the emulsion must be formulated in such a way that the mesostructure is formed, while the drops of emulsion will produce the macropores. Emulsions are classified as direct emulsions or oil in water (O/W), where the continuous phase is the aqueous one and oil is the dispersed phase, and inverse emulsions (W/O), where the oil is the continuous phase and the aqueous phase is the dispersed one.

In the present work, meso-macroporous materials were prepared via emulsion templating from an inorganic precursor, sodium silicate, already successfully used by other authors for the preparation of mesoporous materials [15]. The most commonly used sources of silica were TEOS and TMOS, instead of a sodium silicate solution. Sodium silicate presents advantages: neither ethanol nor methanol, which could destroy the mesopore structure, is freed, and they are cheaper than TEOS or TMOS.

Due the stable structure of mesoporous silica and its well-defined properties, these materials are ideal as a support for drug and protein encapsulation. In recent years, several researchers have described the use of mesoporous materials as drug delivery systems [16-25]. Controlled drug delivery systems can achieve precise spatial and temporal delivery of therapeutics agents to the target site. Generally, controlled drug delivery systems maintain drug concentrations within the optimum range in the precise sites of the body, which improves the therapeutic efficacy and reduces toxicity [26]. While smaller drug molecules and biomolecules can be accommodated in mesoporous materials with both smaller and bigger pore sizes, larger drug molecules require materials with bigger pore diameters [27]. Mesoporous silica materials contain residual silanol groups that can further be functionalized further by different organic groups in order to modify their surface properties [28-29]. This creates favourable surface-drug interactions, which in turn results in the materials' improved adsorption affinity for drug molecules. Lin and co-workers have shown that the organic functionalization of mesoporous materials also influences their biocompatibility [30]. In addition to surface functional groups, the morphology and size of the mesoporous materials also have an important influence on drug release characteristics [31].

Generally, surface functionalization of mesoporous silica materials via covalent bonding of organic groups can be achieved by two methods. i.e. post-grafting synthesis [29] and co-condensation [29]. Although the post-grafting method results in well-ordered, functionalized, mesostructured materials, it often produces non-uniformly distributed organic groups because the organic moieties may congregate more on the channel pore mouth and the exterior surfaces [32]. The co-condensation synthetic method of producing mesoporous materials involves a one-step procedure and allows better control of the loading and distribution of organic groups [33], although it often produces materials with less well-ordered mesoporous structures. The most frequently studied drug to be adsorbed is ibuprofen, since it is one of the most commonly used anti-inflammatory drugs and a model for this drugs type due to its relatively small size (1 nm).

2.- MATERIALS AND METHODS

2.1.- Materials.- The triblock copolymer of poly(ethylene oxide)-b-poly(propylene oxide)-b-poly(ethylene oxide) Pluronic P84, $(EO)_{19}(PO)_{39}(EO)_{19}$ was supplied by Sigma Aldrich. Sodium silicate solution ($Na_2O \sim 10.6\%$ and $SiO_2 \sim 26.5\%$) was used as a silica source and was supplied by Sigma Aldrich. Ethanol (96%), HCl (37%), and potassium chloride and sodium hydroxide were purchased from Panreac. Ibuprofen (>98%) was purchased from TCI Chemicals Europe. Hexane (95%) and (3-aminopropyl) triethoxysilane (APTES) (>98%) were supplied by Sigma Aldrich. Dialysis bags Cellu-Sep T3/Nominal MWCO: 12000-14000 were provided by Vertex Technics. Deionized water was used in all samples.

2.2.- Methods

2.2.1. Ordered meso-macroporous silica material preparation

Ordered meso-macroporous silica materials were prepared using the emulsion template process. First, water and surfactant were mixed and kept under stirring at 50°C to ease the melting of the surfactant. Later, the dispersed phase, decane, was added drop by drop until the desired dispersed phase fraction was reached. Once the emulsion was formed, the sodium silicate solution was added along with the concentrated HCl to trigger the hydrolysis reaction of the silicate [15]. The resulting

mixture was stirred for 0.5 h and placed in an oven at 100 °C for 24 h to let the silicate polymerize in the aqueous phase of the emulsion, the external phase, thus producing a network of ordered mesopores.

The solid product was filtered off and dried at room temperature. The product was then dispersed in ethanol:HCl (1M) 1:1 mixture (50 g), filtered off, dried and calcined at 550 °C for 5 h in order to eliminate the residual surfactant. The final appearance of the material was a white coloured powder.

2.2.2. Material functionalization

Post-grafting functionalization process. 0.9 g of the material was mixed with 12 mL of APTES and 30 mL of toluene [34]. The mixture was gently stirred for 24 h and 50 °C in a closed bottle in order to prevent evaporation. The resulting material was filtered off and dried at room temperature.

Co-condensation functionalization. The material was synthesized as described in section 2.2.1 and 12 mL of APTES was added [35] at the same time as the sodium silicate solution. The resulting mixture was stirred for 0.5 h and placed in an oven at 100 °C for 24 h in order to let the silicate polymerize in the aqueous phase of the emulsion. The solid product was washed and filtered off several times in order to eliminate the surfactant used.

2.2.3. Ibuprofen adsorption process

Typically, 50 mg of the material was put in 5 mL of hexane containing different concentrations of ibuprofen (IBU) (5, 10, 15, 20 and 35 mg/mL) in a closed bottle to prevent evaporation of the hexane and under gentle magnetic stirring for 72 h. The concentration of ibuprofen in hexane was determined through an UV spectrophotometer at 280 nm by collecting 3 mL of hexane filtered using a syringe filter.

2.2.4. Ibuprofen release experiments

The mesoporous material (100 mg) was placed into 10 mL of IBU solution in hexane (35 mg/mL) and stirred at room temperature for 72 h in a closed bottle to prevent evaporation of the hexane. The loaded materials were then filtered and dried at room temperature for 24 h. 50 mg of the resulting materials was put into a dialysis bag and

immersed in 50 mL of simulated body fluid (SBF, pH 7.4) [37-37] at 37 °C under magnetic stirring at 100 rpm.

2.2.5. Characterization

Transmission electron microscopy (TEM). The porous material were examined using a TEM (JEOL JEM-2100 microscope with an acceleration voltage of 200 kV). In order to prepare the sample for TEM analysis, the material was dispersed in ethanol by sonication for 5 min. The dispersion was dropped onto a copper grid coated with carbon film and dried at room temperature.

Scanning electron microscopy (SEM). In this study, SEM (HITACHI S-4100 with carbon coated operated at 15 keV) was used to observe the morphology of the samples.

SAXS Measurements.- Small-angle X-ray diffraction scattering (SAXS) measurements were used to determine the structure of the mesoporous materials. Measurements were performed in a Hecus X-ray Systems GMBH Graz, equipped with a Siemens Kristalloflex 760 (K-760) generator. The temperature of the samples was fixed using a Peltier Anton Paar (25 °C – 300 °C) controller. The radiation wavelength was 1.54 nm.

N₂-sorption analysis. The specific surface area, mean pore diameter and pore volume of the meso-macroporous silica materials were determined by N₂-sorption analysis using a Micromeritics Tristar 300 instrument at -196 °C. Prior to each measurement, the samples were degassed at 120 °C for 6 h. The specific surface areas were estimated using the BET method. The pore diameter and pore size distribution were determined using the BJH method from the adsorption branch of the isotherm.

FT-IR. Powdered materials were pressed into a tungsten mesh grid and installed in an in situ FTIR transmission cell. Measurements were performed using a Thermo Scientific Nicolet iZ10, ATR diamond and detector DTGS with a spectral resolution of 4 cm⁻¹ and a spectral range of 4000 to 525 cm⁻¹.

3.- RESULTS

3.1. Material characterization

A series of experiments was carried out (Chart 1) in order to study the influence of the dispersed phase on the porous material properties.

SAXS was used to determine the type of structure of the material obtained. In Figure 1, the SAXS patterns for all of the samples with different contents in the dispersed phase are shown. In the first one, no oil fraction was used and, as can be observed, it is the sample with the most defined peaks. There are three peaks indexed as [100], [110], and [200], which can be associated with a well-ordered, two-dimensional (2D) hexagonal mesostructure, in accordance with the original reports [38-41]. This structure is the most common for triblock copolymers such as P84 that usually produce SBA-15 material. For the material with a dispersed phase fraction of 0.20, three peaks are detected in the SAXS pattern. The three reflections are not as well defined as the material without oil and seem located at q ratios $1:\sqrt{3}:2$, showing a possible hexagonal symmetry. The unit cell dimension ($a_0=2d_{100}/\sqrt{3}$), which corresponds to the sum of the pore diameter and the thickness of the pore wall, was calculated in accordance with Bragg's law and its value was 9.19 nm.

For a dispersed phase fraction of 0.50 the first peak found corresponds to an 11.8 nm cell dimension. The intensity of the peaks obtained is low due to the fact that the materials possess a large quantity of macropores. This result confirms the data reported by Du et al. [42] and Blin et al. [43], which would indicate that the higher the dispersed phase fraction used, the bigger the cell dimension of the material obtained.

Figure 2 shows several representative scanning electron micrographs (SEM) of the synthesized silica. It shows how the macropore density increases as the dispersed phase fraction is increased. When more macropores exist, the effective thickness of the material is lower and, therefore, the SAXS peaks present less intensity. These materials present porosity at the nanometric and micrometric scale.

The sample with a dispersed phase of 0.75 (Figure 2d) results in the typical image of macroporous material, in which the macropores occupy a large part of the material's volume and are separated by a thin layer of material. The macropores have the shape of the droplets in highly concentrated emulsions.

However it is unclear whether the hexagonal symmetry that is observed through SAXS, is linked to the organization of the wall of mesoporous material that surrounds the macropores, or is simply due to the macropore structure itself.

The TEM images (Figure 3) show how the meso-macroporous materials are clearly ordered in their mesostructure, with well-oriented channels. Figure 3a-b shows the characteristic honeycomb arrangement. From these observations, it can be concluded that the walls surrounding the macropores have a structured network of mesopores.

Images 3c-d show that some polyhedra corresponding to the macropores of the material (more than 50 nm) can be observed surrounded by thin walls of meso-sized pores. The bigger macropores were observed through SEM (Figure 2).

Nitrogen adsorption-desorption isotherms and the corresponding BJH pore size distributions are shown in Figure 4. This shows how they vary depending on the dispersed phase fraction used. According to the BDDT classification [44], isotherm type IV, which is typical of mesoporous materials, is obtained, but at high relative pressures the isotherms present a rise that is typical of macroporous materials. The higher the dispersed phase fraction used, the larger the indicative zone of macroporosity in the isotherm, due to the presence of more drops of the emulsion, which generated macropores, increase the density of macropores in the material. These conclusions are similar to those obtained by Stébé et al. [45], although in that case, the mesopores did not present any order for a dispersed phase fraction above to 0.45.

Pore size distributions show a sharp peak corresponding to a pore diameter of around 4 nm but for the material obtained with a dispersed phase fraction of 0.75, the distribution is wider than the other materials. This is due to the high presence of macropores. Emulsion droplets can range in size from microns to nanometers.

Figure 4 also shows nitrogen adsorption-desorption isotherms corresponding to the materials after ibuprofen adsorption. In all cases, the hysteresis loop decreased and the specific surface reduced, which would indicate the successful adsorption of the ibuprofen. Pore size distributions were modified because ibuprofen was sometimes adsorbed in the entrance of the mesochannel, leading to a reduction in the size of the remaining pores.

T-plot analysis is shown for the obtained materials. In all cases the Y-intercept was zero, which would indicate a lack of microporosity, so all the specific surfaces of the materials were due to mesoporosity and macroporosity.

When the dispersed phase fraction was increased from 0.00 to 0.75, a decrease in the specific area from 600 to 154 m²/g (Chart 1) was observed. This has been shown by other authors [43] and could be explained by the fact that when the quantity of oil in the emulsion is increased, the interphase oil-water also increases and the surfactant preferably locates in this interphase, thus stabilizing the emulsion. This causes a reduction of free surfactant in the water. Therefore, the higher the dispersed phase fraction used, the less surfactant is available to form the mesostructure in the continuous phase and the lower the density of ordered mesopores, deriving into a smaller specific area, since the S_{BET} only considers the contribution of the meso-sized pores. Another possible explanation for this is that silica tends to polymerize and accumulate in the interphases, which do not present mesoporous structures. Therefore, the higher the dispersed phase fraction used, the less structure there is and, consequently, the less specific surface there is. Both of these mechanisms could contribute to decreasing the specific surface with dispersed phase.

Chart 1 shows how the average diameter of the mesopores remains approximately constant up to a dispersed phase fraction of 0.50, and increases from 4.1 to 8.5 nm when the dispersed phase fraction is increased from 0.50 to 0.75. The addition of oil acts as a swelling agent, as previously reported [45-46], and this could increase the size of the mesopores obtained. Decane reduces the hydration of the hydrophobic poly(propylene oxide) (PPO) chains. It is also located in the micelle core and acts as a swelling agent and can therefore be used to control pore size.

3.2. Ibuprofen adsorption isotherm.

The adsorption of IBU from hexane was studied by determining the adsorption isotherms for the materials prepared with different dispersed phase contents, described in Chart 1, and for the functionalized materials. Adsorption equilibrium curves are represented in Figure 5.

The Langmuir adsorption equation could be expressed as:

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{k \cdot c}{(1 + k \cdot c)} \quad (\text{Eq. 1})$$

where k , represents the Langmuir constant, c the equilibrium concentration of IBU in hexane solution, and Γ_{\max} the maximum amount of IBU adsorbed per weight of material. k and Γ_{\max} were determined by Lineweaver-Burk linearization.

The first step of the adsorption process is the migration of the IBU molecules from a bulk solution to the surface. The second was adsorption on the material surface and diffusion into the interior pores of the silica materials. The increase in IBU concentration would be in favour of IBU migration to the surface and diffusion into the interior pores of the materials until equilibrium is reached.

Chart 2 shows the Langmuir isotherm fitting parameters obtained from the experimental data. The maximum IBU weight adsorbed for weight of mesoporous material increases when the macropore presence increases and improves with functionalization. It can be observed two R values, for P84_20% and P84_75%_co.condensation, quite low. This is due to the two experimental data from theoretical isotherm. Concentrations are quite low, so a small deviation results into a low fitting parameter. For the other samples the fitting parameters are good.

Figure 5 shows that mesoporous materials have a lower adsorption capacity than materials with macropores in their structure, in spite of the higher S_{BET} . It could be concluded that, as increasing the macropores present in the material increase the access of IBU to all specific areas, particularly the internal porous area, is enhanced. Although the S_{BET} of the meso-macroporous materials are lower than the S_{BET} of the mesoporous material - in the case of the material P84_75% the specific area is four times lower - the accessible area is bigger when macropores are present as they allow the IBU molecules to diffuse towards the surface of internal mesopores, while the IBU adsorbed on mesoporous materials is probably located in the external part of the mesochannels, which they rapidly obturate and, therefore, the rest of the remaining mesochannels are not used.

The material P84_75% was functionalized in order to increase IBU adsorption on the silica as a result of the amino groups that provide a stronger interaction with the OH group of the ibuprofen. Two mechanism were used, i.e. the grafting process and co-

condensation. In order to verify the amino groups present in the material, the materials were characterized by FT-IR (Figure 6).

The asymmetric vibrations of the Si-O-Si bonds appear around 1070 cm^{-1} , as can be observed in the spectra of Figure 6a, which corresponds to the meso-macroporous material with a dispersed phase of 75 %. This band remains constant in the other materials: in the case of the material functionalized using the grafting process with APTES, the sample presents a band at 3200 cm^{-1} , corresponding to the C-H bond, and a smaller band at 1540 cm^{-1} due the vibrations of the N-H bond. The C-H and N-H bonds correspond to the aminopropyl groups grafted in the surface of the silica material [47-49].

The FT-IR spectra for the material functionalized with the co-condensation process (Figure 6c) shows more intense bands corresponding to the C-H and N-H bond, indicating the presence of more amino groups using this technique, which produces more homogeneity in the amine distribution on the material surface.

The FT-IR spectra for the samples with IBU adsorbed are shown in Figure 6d, in the case of the material functionalized by grafting, and Figure 6e, in the case of that functionalized using the co-condensation method. In both spectra, the bands at 3200 and 1500 cm^{-1} , corresponding to the C-H and phenyl group, respectively can be observed. The observed band at 1710 cm^{-1} in the P84_75%_co-condensation_IBU is due to the COOH group of the ibuprofen molecule while the peaks at 1555 cm^{-1} in the spectra are indicative of the formation of the $\text{COO}^-\text{NH}_3^+$ bond [49]. Figure 6f shows FT-IR spectra for ibuprofen molecule. For low wavenumber region many peaks are observed as other authors reported [50-51]. This is also appreciated in the samples loaded with ibuprofen for P84_75% functionalized by grafting method and more obviously with functionalized by co-condensation method due. These peaks are due to a high level of ibuprofen, so FT-IR spectra is more similar to the ibuprofen spectra than the material without drug loading.

3.3. Ibuprofen release experiments.

The amount of drug released from a film or thin disk is proportional to the square root of the time (Higuchi model) [52], and the release speed decreases gradually. The

kinetics of the release process is governed by the physical properties, particularly by its molecular weight and the solubility of the polymeric matrix and the quantity of drug incorporated. The diffusion speed depends on the specific area and the matrix density, as well as the diffusion coefficient of the drug. If there is enough drug to maintain the internal concentration at higher levels than the concentration in the external media, the diffusion speed of the drug through the matrix is constant.

In vitro controlled release was carried out in order to check the properties and behaviour of the materials. Figure 7 the percentage of IBU released as a function of time.

The first release is attributed to the so-called burst effect as Gallagher and Corrigan postulated in their model [53]. This effect is due to the fact that ibuprofen molecules are physically adsorbed on the outer surface of the material and these molecules, which are more accessible, are rapidly released, as other authors have observed [54-55]. The second stage corresponds to the slow diffusion of ibuprofen molecules from the mesochannels of the material to the media, along the macroporous channels.

It is clear that all the materials present a first stage called the burst stage, where a significant amount of IBU is released in less than 10 h, as can be observed by zooming in on Figure 7. This fast release is due to the desorption of the IBU molecules adsorbed in the external part of the mesochannels. Therefore, when the release process starts, these molecules are the first to migrate to the media. For the mesoporous material, the burst effect reaches 96 % of the ibuprofen release; for the material with a dispersed phase of 20 % this value was around 83 %; for the material with a dispersed phase of 50 % the release of IBU in the burst stage was 79 %; and for the material with a dispersed phase of 75 %, this value dropped to 63 % of the IBU. According to these results, we can assume that the macropore presence in the material facilitates the release of the drug and minimizes the burst effect.

This fact may seem strange, because the macropore channels should ease the diffusion from the mesostructure to the media. However, it has been shown in previous sections that macropores favour the access of IBU molecules to all available mesopores, including the internal pores, since the adsorption capacity of meso-macroporous materials is higher than that of mesoporous materials, in spite of their smaller S_{BET} . Moreover, the mesostructure for meso-macroporous materials presented bigger pore

sizes than the mesopores obtained in the mesoporous materials (Chart 1), which again favours once more a deeper penetration of IBU along the mesochannels. The release of ibuprofen from the mesoporous material was faster, because the IBU molecules were located on the external surface or in the outer surface of the mesochannels, since they could not penetrate much due to the fact that some of the IBU molecules adsorbed obstructed the mesochannels. On the other hand, during the release experiments, the bath containing the SBF solution was under gently agitated to ensure that there were no privileged diffusion paths. Due to this gentle agitation, the IBU molecules of the mesoporous material that were not located in the deeper material structure had an enhanced rate of transfer. In the case of the meso-macroporous materials, the IBU molecules should have moved through the macropores channels, where there was no agitation and which were acting as an additional diffusion barrier that the IBU molecules located in external mesopores would not encounter.

Fengyu Qu et al. [50] observed that meso-macroporous material obtained from natural substances presented an IBU release of 60 % at 50 h compared to the 100 % release for mesoporous material. In our case, at 50 h the material with a dispersed phase of 75 % presented an IBU delivery rate of 60 %, while for mesoporous material, it reached 96 %. The meso-macroporous material containing a disperse phase of 75 % reached the total IBU release at 120 h.

The functionalized material is shown to present a higher adsorption capacity and a slower release of IBU in compared to the material without amino groups. In the case of the grafting method, the reduction in release velocity is not significant, but in the case of the co-condensation sample, a significant decrease in the release of IBU with time can be observed, due to the improvement and more homogeneous functionalization of the material. In co.condensation method the amino groups were introduced during the formation of the material, so the internal walls of the macropores and mesopores were filled with more amino groups than the walls of the material functionalized by post-grafting method. Post-grafting method introduces more amino groups on the external surface because the material was previously formed. For this reason, the adsorption properties are quite similar in both techniques but the release was slower in the case of co-condensation, due to the amino groups and ibuprofen are linked in the internal surface. The burst stage is reduced from 60 % for the P84_75% to 45 % for the P84_75%_co-condensation sample.

4.- CONCLUSIONS.

In this paper hierarchically meso-macroporous materials were obtained using an ordered mesostructure. Materials were studied as drug delivery systems, and ibuprofen was chosen as a model drug. The adsorption capacities and release behaviours of the model drug were highly dependent on the structure of the materials. The IBU amount adsorbed was mainly a function of the quantity of macropores present in the material due the fact that macropores allowed the drug molecules to penetrate deeper pores, thus covering a higher surface area of the material. For the release process, two-steps were observed; these consisted of an initial fast release, called the burst effect, which is related to the liberation of the IBU adsorbed in pores near the surface of the material, and a subsequent slower release, relating to the desorption of drug molecules adsorbed at pores located further inside the surface of the material, which should diffuse along the macropore channels. While the presence of macropores is increased the burst effect is minimized and the delivery is more sustained over time. The materials with more macropores present a slower release rate, since the IBU molecules are located over all the material's surface and not only near the surface of the material. During the release experiments, first the molecules on the external surface were released first, followed by the molecules in the deeper structure. Therefore, we can conclude that for meso-macroporous materials, the drug molecules must overcome two diffusion barriers, one corresponding to the macropore channel and the other corresponding to the diffusion from the material to the fluid. The co-condensation method to functionalize materials presents a higher capacity to adsorb IBU and a slower release rate than the material functionalized using the grafting method due to a more homogeneous functionalization.

Acknowledgements

This study would not have been possible without the financial support from the Spanish Ministry of Science and Innovation (MICINN) within the framework of the project CTQ2011-29336-C03-02. Thanks to SAXS measurements done by the Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). To Mr. Jonathan Miras, Mrs Maria Martínez for their advice with SAXS results.

REFERENCES

- [1] W.J. Koros, Y.H. Ma, T. Shimidzu, Terminology for membranes and membrane processes, *J. Membr. Sci.*, 120 (1996) 149
- [2] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.S. Beck, Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature* 359 (1992) 710
- [3] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCulle, J.B. Higgins, J.L. Schlender, A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834-10843
- [4] Y. Wan, D. Zhao, On the controllable soft templating approach to mesoporous silicates. *Chem. Rev.* 107, (2007), 2821
- [5] Shao-Ting Wang, Ming-Luan Chen, Yu-Qi Feng. A meso-macroporous borosilicate monoliths prepared by a sol-gel method, *Microporous and mesoporous materials* 151, (2012), 250-252
- [6] Abbas Khaleel, Shamsa Al- Mansouri. Meso-macroporous γ -alumina by template-free sol-gel synthesis: The effect of the solvent and acid catalyst on the microstructure and textural properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 369, (2010), 272-280
- [7] Arnaud Lemaire, Bao-Lian Su. Highly spongy hierarchical structured meso-macroporous aluminosilicates with high tetrahedral aluminum content and 3D interconnectivity from a single-source molecular precursor $(\text{sec-BuO})_2\text{-Al-O-Si(OEt)}_3$: Effect of silicon co-reactant. *Microporous and mesoporous materials* 142, (2011), 70-81
- [8] Z.Y. Yuan, B.L. Su. Insights into hierarchically meso-macroporous structured materials. *J. Mater. Chem.* 16, (2006), 663
- [9] P. Diddams, Inorganic Supports and Catalysts, Ellis Horwood, New York, (1992)
- [10] J.Y. Ying, C.P. Mehnert, M.S. Wong, Synthesis and applications of supramolecular-templated mesoporous materials, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 38, (1999), 56-77

- [11] Z.Y. Yuan, T.-Z. Ren, A. Vantomme, B.-L. Su, Facile and generalized preparation of hierarchically mesoporous–macroporous binary metal oxide materials, *Chem. Mater.* 16, (2004), 5096–5106
- [12] C. Groen, W. Zhu, S. Brouwer, S.J. Huynink, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez, Direct demonstration of enhanced diffusion in mesoporous ZSM-5 zeolite obtained via controlled desilication. *J. Am. Chem. Soc.* 129, (2007), 355–360
- [13] A. Imhof, D.J. Pine, Ordered macroporous materials by emulsion templating *Nature* 389 (30), (1997), 948
- [14] C. Solans, J. Esquena, N. Azemar. Highly concentrated (gel) emulsions, versatile reaction media. *Current Opinion in Colloid and Interface Science* 8, (2003), 156–163
- [15] Kim JM, Stucky GD. Synthesis of highly ordered mesoporous silica materials using sodium silicate and amphiphilic block copolymers. *Chem Commun* (2000) 1159–60
- [16] M. Vallet-Regi, A. Ramila, R.P. del Real, J. Perez-Pariente, A new property of MCM-41: Drug delivery system, *Chem. Mater.* 13 (2001) 308–311
- [17] J. Anderson, J. Rosenholm, S. Areva, M. Linden, Influences of material characteristics on ibuprofen drug loading and release profiles from ordered micro- and mesoporous silica matrices, *Chem. Mater.* 16, (2004) 4160–4167
- [18] E. Ruiz-Hernandez, A. Lopez-Noriega, D. Arcos, I. Izquierdo-Barba, O. Terasaki, M. Vallet-Regi, Aerosol-assisted synthesis of magnetic mesoporous silica spheres for drug targeting, *Chem. Mater.* 19 (2007) 3455–3463.
- [19] P. Horcajada, A. Ramila, J. Perez-Pariente, M. Vallet-Regi, Influence of pore size of MCM-41 matrices on drug delivery rate, *Micropor. Mesopor. Mat.* 68 (2004) 105–109

- [20] T. Heikkilä, J. Salonen, J. Tuura, M.S. Hamdy, G. Mul, N. Kumar, T. Salmi, D.Y. Murzin, L. Laitinen, A.M. Kaukonen, J. Hirvonen, V.P. Lehto, Mesoporous silica material TUD-1 as a drug delivery system, *Int. J. Pharm.* 331 (2007) 133–138
- [21] B. Munoz, A. Ramila, J. Perez-Pariente, I. Diaz, M. Vallet-Regi, MCM-41 Organic Modification as Drug Delivery Rate regulator, *Chem. Mater.* 15 (2003) 500–503
- [22] Zhu YF, Shi JL, Li YS, Chen HR, Shen WH, Dong XP. Hollow mesoporous spheres with cubic pore network as a potential carrier for drug storage and its in vitro release kinetics. *J Mater Res*, (2005), 20(1), 54–61
- [23] S.W. Song, K. Hidajat, Functionalized SBA-15 materials as carriers for controlled drug delivery: influence of surface properties on matrix-drug interactions, *Langmuir*, 21 (2005) 9568–9575
- [24] S.S. Huang, Y. Fan, Z.Y. Cheng, D.Y. Kong, P.P. Yang, Z.W. Quan, C.M. Zhang, J. Lin, Magnetic mesoporous silica spheres for drug targeting and controlled release, *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 1775–1784
- [25] Xiufang Wang, Ping Liu, Yong Tian, Ordered mesoporous carbons for ibuprofen drug loading and release behavior; *Microporous and Mesoporous Materials* 142 (2011) 334–340
- [26] Shaobin Wang, Ordered mesoporous materials for drug delivery, *Microporous and mesoporous materials* 117 (2009) 1-9
- [27] B. González, M. Colilla, M. Vallet-Regi, Time-delayed release of bioencapsulates: a novel controlled delivery concept for bone implant technologies, *Chem Mater.* 20 (2008) 4826–4834
- [28] Q. Tang, Y. Xu, D. Wu, Y. Sun, A study of carboxylic-modified mesoporous silica in controlled delivery for drug famotidine, *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 1513–1520
- [29] K.K. Sharma, T. Asefa, Efficient bifunctional nanocatalysts by simple postgrafting of spatially isolated catalytic groups on mesoporous materials, *Angew Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 2879–2882

- [30] I.I. Slowing, B.G. Trewyn, S. Giri, V.Y. Lin, Mesoporous silica nanoparticles for drug delivery and biosensing applications, *Adv. Funct. Mater.* 17 (2007) 1225–1236
- [31] H. Vallhov, S. Gabrielsson, M. Stromme, A. Scheynius, A.E. Garcia-Bennett, Mesoporous Silica Particles Induce Size Dependent Effects on Human Dendritic Cells, *Nano Lett.* 7 (2007) 3576
- [32] J.A. Melero, R. van Grieken, G. Morales, Advances in the synthesis and catalytic applications of organosulfonic functionalized mesostructured materials, *Chem. Rev.* 106 (2006) 3790–3812
- [33] S. Huh, J.W. Wiench, J.C. Yoo, M. Pruski, V.Y. Lin, Organic functionalization and morphology control of mesoporous silicas via a co-condensation synthesis method, *Chem. Mater.* 15 (2003) 4247–4256.
- [34] A. Szegedi, M. Popova I. Goshev, J. Mihaly, Effect of amine functionalization of spherical MCM-41 and SBA-15 on controlled drug release, *Journal of Solid State Chemistry* 184 (2011) 1201–1207
- [35] Gang Wang, Amy N. Otuonye, Elizabeth A. Blair, Kelley Denton, Zhimin Tao, Tewodros Asefa, Functionalized mesoporous materials for adsorption and release of different drug molecules: A comparative study, *Journal of Solid State Chemistry* 182 (2009) 1649–1660
- [36] T. Kokubo, H. Kushitani, S. Sakka, T. Kitsugi, T. Yamamuro, Solutions able to reproduce in vivo surface-structure changes in bioactive glass-ceramic A-W, *J. Biomed. Mater. Res.* 24 (1990) 721–734.
- [37] S.B. Cho, K. Nakanishi, T. Kokubo, N. Soga, C. Ohtsuki, T. Nakamura, T. Kitsugi, T. Yamamuro, Dependence of apatite formation on silica gel on its structure: effect of heat treatment, *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (1995) 1769–1774.
- [38] D.Y. Zhao, J.L. Feng, Q.S. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores, *Science* 279 (1998) 548–552

- [39] C.Z. Yu, J. Fan, B.Z. Tian, D.Y. Zhao, G.D. Stucky, High-yield synthesis of periodic mesoporous silica rods and their replication to mesoporous carbon rods, *Adv. Mater.* 14 (2002) 1742.
- [40] H.F. Yang, Q.H. Shi, B.Z. Tian, S.H. Xie, F.Q. Zhang, Y. Yan, B. Tu, D.Y. Zhao, A Fast Way for Preparing Crack-Free Mesostructured Silica Monolith, *Chem. Mater.* 15 (2003) 536-541.
- [41] D.Y. Zhao, P.D. Yang, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, Multiphase assembly of mesoporous-macroporous membranes, *Chem. Mater.* 11 (1999) 1174.
- [42] N. Du, M.J. Stébé, R. Bleta, J.L. Blin. Preparation and characterization of porous silica templated by a nonionic fluorinated Systems. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 357, (2010), 116-127
- [43] J.L. Blin, R. Bleta, J. Ghanbaja, M.J. Stébé. Fluorinated emulsions: Templates for the direct preparation of macropores-mesoporous silica with a highly ordered array of large mesoporous. *Microporous and mesoporous materials* 94, (2006), 74-80
- [44] S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming, E. Teller, On a theory of the van der Waals adsorption of gases *J. Am. Chem. Soc.* 62, (1940), 1723-1732
- [45] E. M. Johansson, Mohamed A. Ballem, José M. Córdoba, and Magnus Odén, Rapid Synthesis of SBA-15 Rods with Variable Lengths, Widths, and Tunable Large Pores, *Langmuir* (2011), 27, 4994–4999
- [46] E.M. Johansson, J.M Córdoba, M. Odén, The effects on pore size and particle morphology of heptane additions to the synthesis of mesoporous silica SBA-15, *Microporous Mesoporous Mater.* (2010), 133, 66–74
- [47] A. Szegedi, M. Popova, I. Goshev, J. Mihaly Effect of amine functionalization of spherical MCM-41 and SBA-15 on controlled drug release, *Journal of Solid State Chemistry* 184 (2011) 1201–1207
- [48] Sh. Xing Wang, Y. Zhou, W. Guan, B. Ding, Preparation and characterization of stimuli-responsive magnetic, nanoparticles, *Nanoscale Res. Lett.* 3 (2008) 289–294

- [49] Y.J. Yang, X. Tao, Q. Hou, J.-F. Chen, Fluorescent mesoporous silica nanotubes incorporating CdS quantum dots for controlled release of ibuprofen, *Acta Biomater.* 5 (2009) 3488–3496
- [50] Fengyu Qu, Huiming Lin, Xiang Wu, Xiaofeng Li, Shilun Qiu, Guangshan Zhu, Bio-templated synthesis of highly ordered macro-mesoporous silica material for sustained drug delivery, *Solid State Sciences* 12 (2010) 851–856
- [51] Fengyu Qu, Guangshan Zhu, Huiming Lin, Weiwei Zhang, Jinyu Sun, Shougui Li, Shilun Qiu, A controlled release of ibuprofen by systematically tailoring the morphology of mesoporous silica material, *Journal of Solid State Chemistry* 179 (2006) 2027–2035
- [52] Xiufang Wang, Ping Liu, Yong Tian, Ordered mesoporous carbons for ibuprofen drug loading and release behavior, *Microporous and Mesoporous Materials* 142 (2011) 334–340
- [53] (Gallagher K. M., Corrigan O. I.; Mechanistic aspects of the release of levamisole hydrochloride from biodegradable polymers, *J. Contr. Release* 69 (2000) pp. 261–272
- [54] M. Vallet-Regí, J.C. Doadrio, A.L. Doadrio, I. Izquierdo-Barba, J. Pe ´rez-Pariente, Hexagonal ordered mesoporous material as a matrix for the controlled release of amoxicillin, *Solid State Ionics* 172 (2004) 435–439
- [55] C. Charnay, S. Bégu, C. Tourné-Péteilh, L. Nicole, D.A. Lerner, J.M. Devoisselle, Inclusion of ibuprofen in mesoporous templated silica: drug loading and release property, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* 57 (2004) 533–540.

Experiment	Water/g	P84 /g	Sodium silicate /g	HCl /g	Decane /g	Dispersed phase	S_{BET} /m ² /g	ϕ /nm	V_p / cm ³ /g
P84_meso	20	1	3	6	0	0.00	600±30	4.01±0.10	0.65±0.10
P84_20 %	20	1	3	6	7.5	0.20	412±20	4.14±0.20	0.63±0.15
P84_50 %	20	1	3	6	30	0.50	330±15	4.19±0.15	0.51±0.12
P84_75 %	20	1	3	6	90	0.75	154±10	8.47±1.20	0.30±0.05

Chart 1. Relation of the carried out experiments: Specific surface area (S_{BET}), pore diameter (ϕ) and pore volume (V_p) as a function of the oil fraction (weight). Water, surfactant, HCl and sodium silicate quantities are indicated.

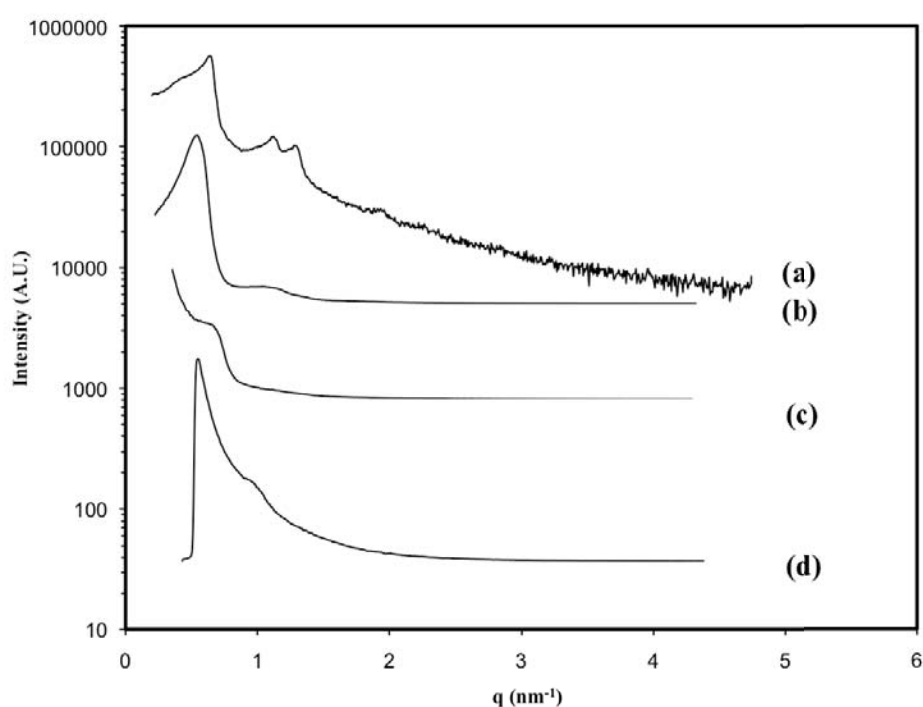


Figure 1. SAXS pattern of obtained material with (a) no oil fraction (b) 0.20 oil fraction (c) 0.50 oil fraction and (d) 0.75 oil fraction.

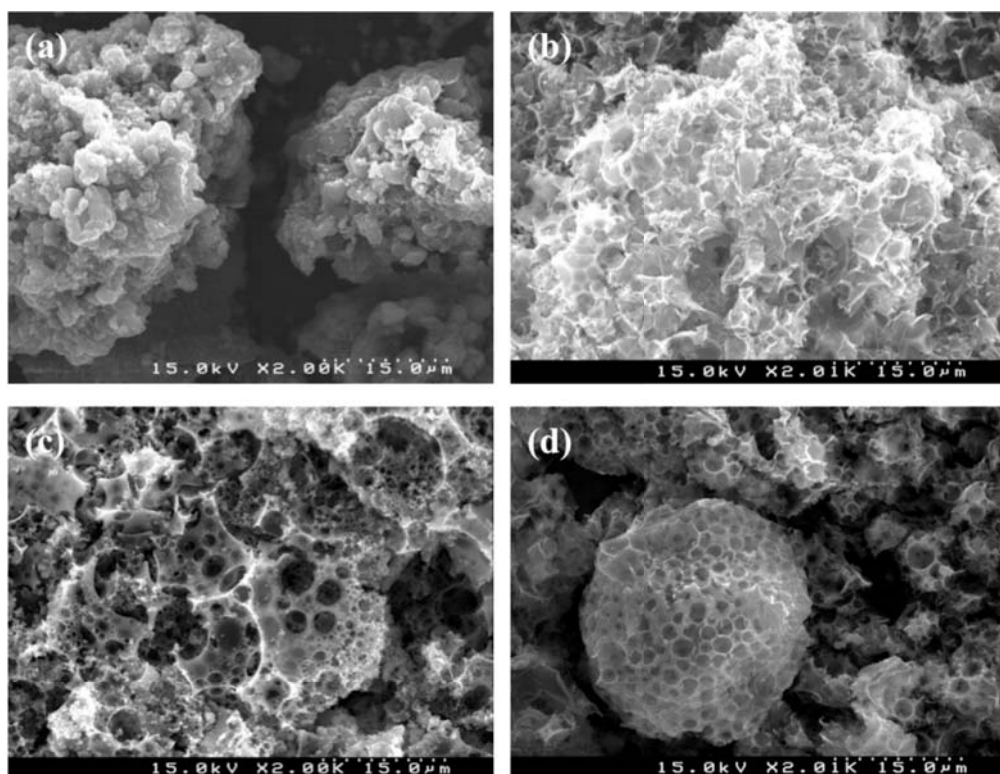


Figure 2. SEM images from different materials obtained for different fraction of oil. (a) P84_meso (b) P84_20 % (c) P84_50 % and (d) P84_75 %.

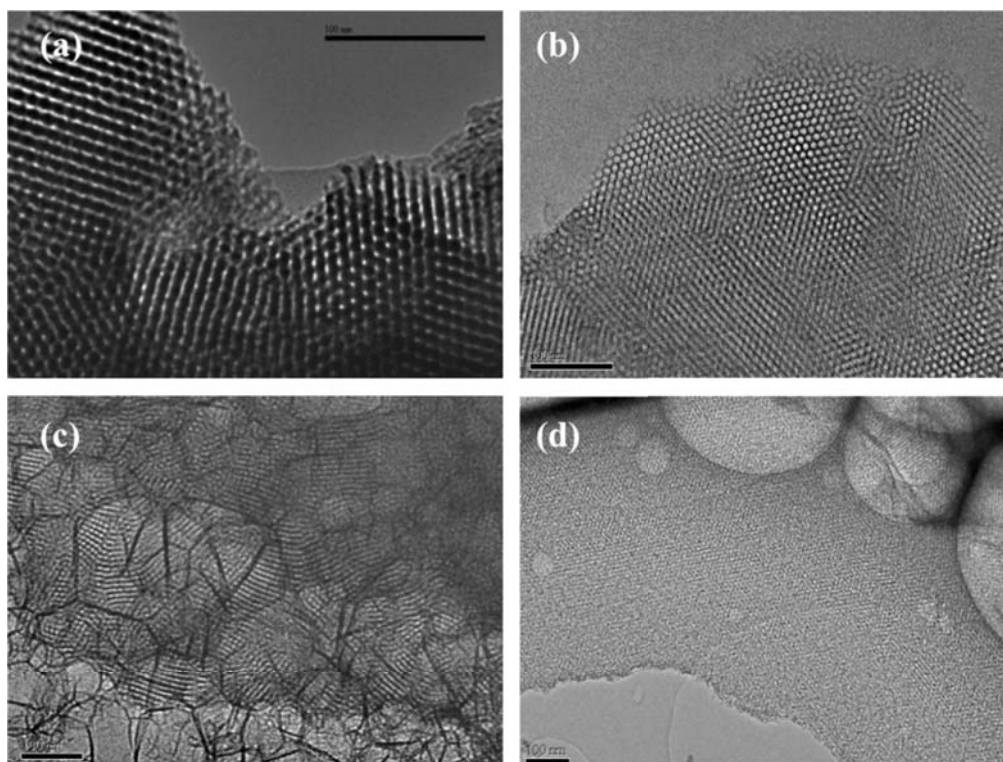


Figure 3. TEM images of different materials obtained for different fraction of oil. (a) P84_meso (b) P84_20 % (c) P84_50 % and (d) P84_75 %

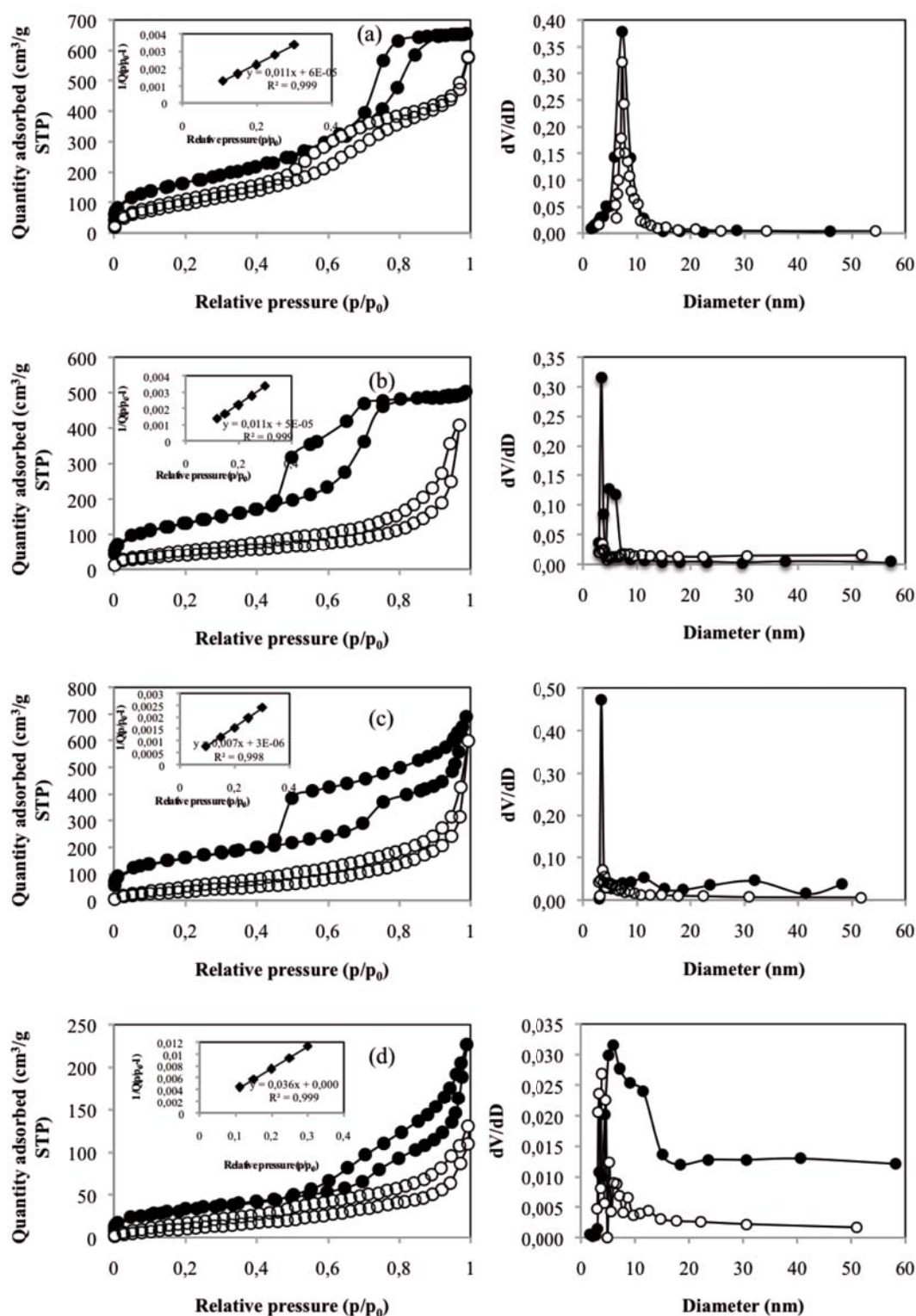


Figure 4. Evolution of nitrogen adsorption-desorption isotherms for materials before IBU adsorption (black points) and after IBU adsorption (white points) and BJH pore sized distributions for (a) material obtained without oil fraction, (b) material obtained from 0.20 of dispersed phase, (c) material obtained from 0.50 of dispersed phase and (d) material obtained from 0.75 of dispersed phase. T-plot for materials before IBU adsorption is shown.

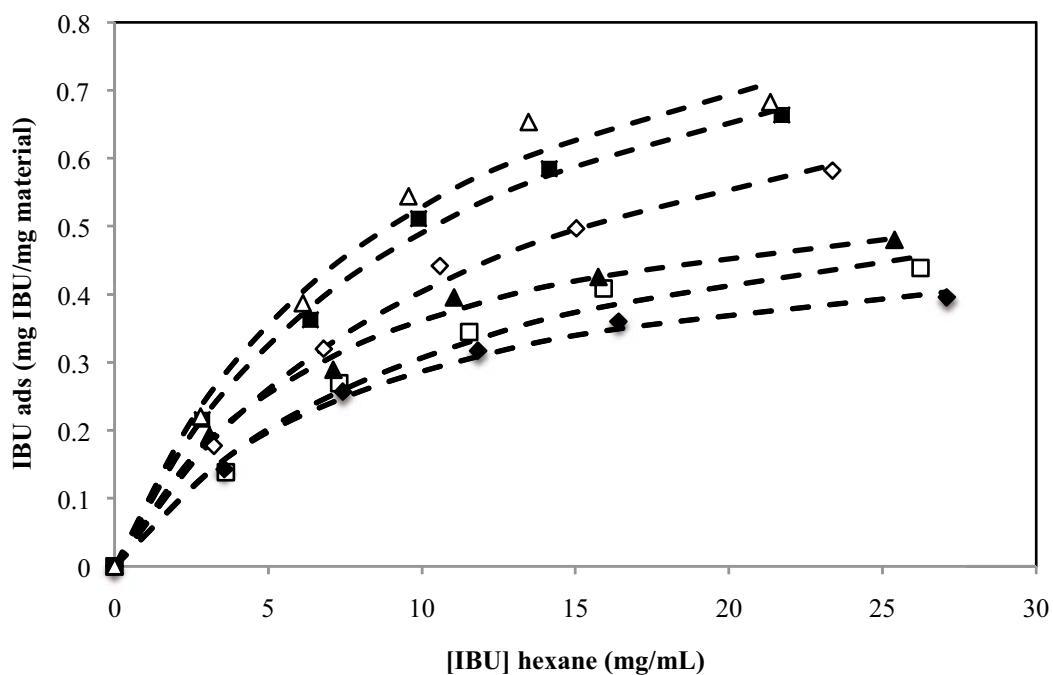


Figure 5. Adsorption isotherms of Ibuprofen release profiles for the materials obtained from samples P84_meso (black diamonds), P84_20 % (white squares), P84_50 % (black triangles), P84_75 % (white diamonds), P84_75 % functionalized by grafting (black squares) and P84_75 % functionalized by co-condensation method (white triangles).

Experiment	$\Gamma_{\max}(\text{mg IBU/mg mat})$	k	R^2
P84_meso	0,53	0,12	0,991
P84_20%	0,65	0,09	0,962
P84_50%	0,62	0,14	0,994
P84_75%	0,90	0,08	0,989
P84_75%_grafting	0,99	0,10	0,991
P84_75%_co-condensación	1,02	0,11	0,969

Chart 2. Fitting parameters obtained from Langmuir equation.

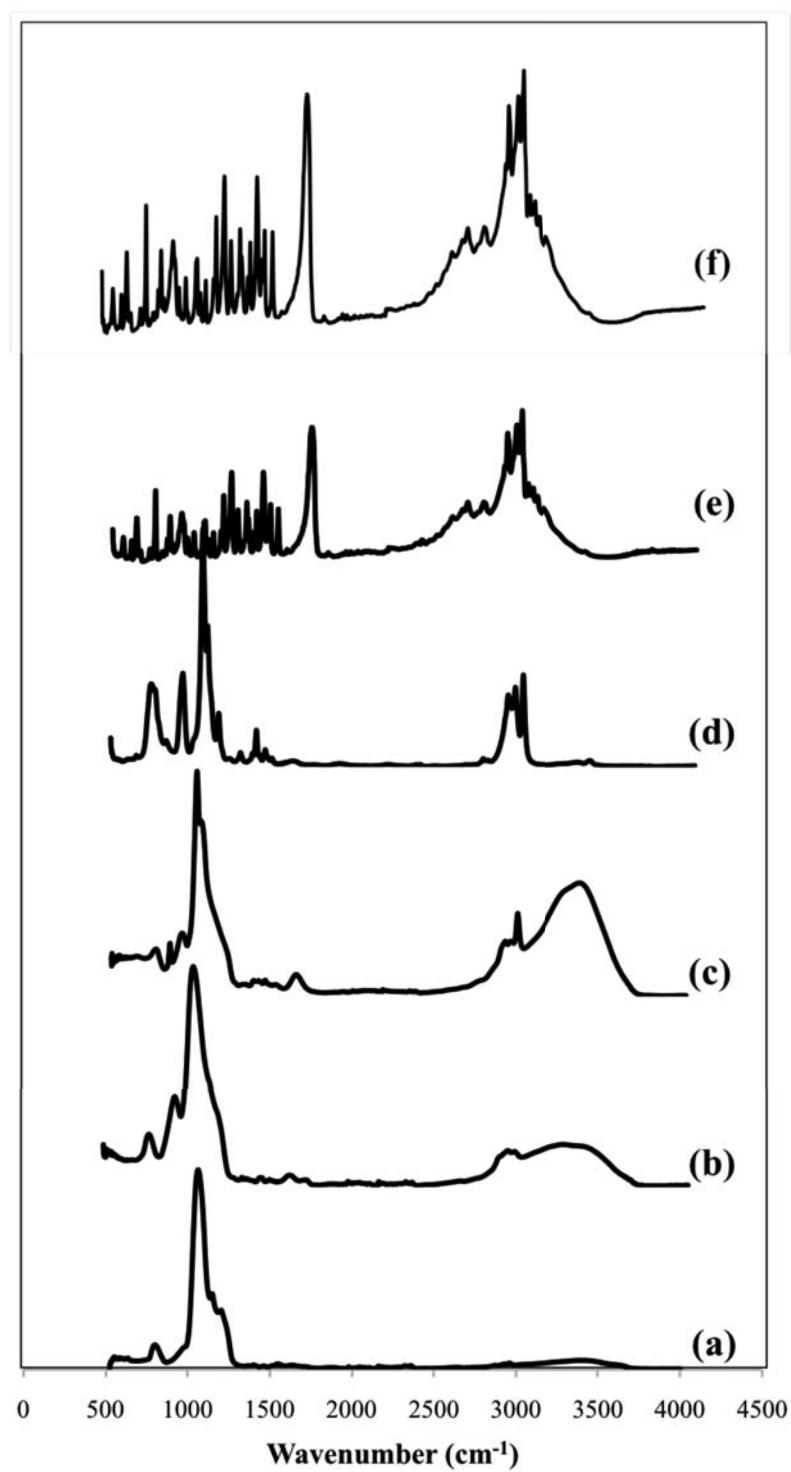


Figure 6. FT-IR spectra for the (a) P84_75%, (b) P84_75%_grafting, (c) P84_75%_co-condensation, (d) P84_75%_grafting_IBU, (e) P84_75%_co-condensation_IBU and (f) IBU

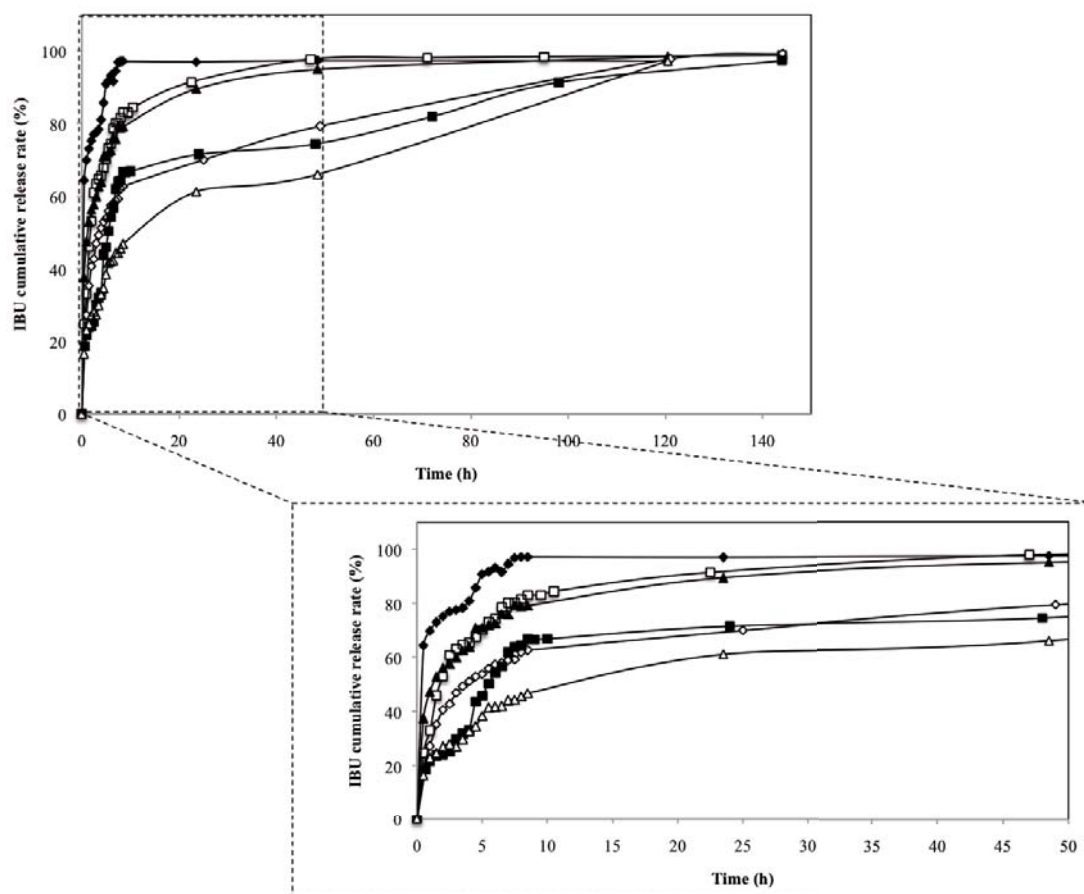


Figure 7. Ibuprofen release profiles for the materials obtained from samples P84_meso (black diamonds), P84_20 % (white squares), P84_50 % (black triangles), P84_75 % (white diamonds), P84_75 % functionalized by grafting (black squares) and P84_75 % functionalized by co-condensation method (white triangles).